

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE PROPRIEDADES DE MISTURAS DE BIODIESEL USANDO EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

AUTORES:

Juliana Silva Varandas, José da Paixão Lopes dos Santos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

ESTUDO DE PROPRIEDADES DE MISTURAS DE BIODIESEL USANDO EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Abstract

Biodiesel is a promising alternative to mineral diesel, with that comes the necessity to optimize their production processes and separation and also characterize reliably the quality parameters required for optimal development of combustion engines. The characterization of these quality parameters is not a trivial task, because the resulting biofuel is, for the most part, a mixture between different biodiesel and/or biodiesel and mineral diesel. For this, it is necessary to use models that are capable of predicting the properties of transport and thermodynamics at large pressure and temperature ranges. Therefore, the objective of this study is to predict properties of biodiesel, and its possible mixtures, using the cubic equations of state Peng-Robinson (PR EoS) and Soave Redlich-Kwong (SRK EoS) coupled to viscosity and density theories. The viscosity was calculated by the Friction Theory together with the attractive and repulsive terms of the EoS's and, with the estimation of appropriate parameters, a mean viscosity deviation of 0.51% was obtained for SRK EoS and 0.49% for to PR EoS. For density prediction, the translational volume was estimated in order to correct the deviation in the molar volume calculated by the EoS's. This resulted in a decrease of more than 15% in the mean density deviation for the two equations. The viscosity of the mixtures formed between biodiesels was analyzed by using the van der Waals mixing rule together with the blending model of the Friction Theory. The mean deviation was 1.62% for SRK EoS and 1.07% for PR EoS. Therefore, the equations of state, coupled with the models used in this study, were satisfactory in the prediction of biodiesel properties of vegetable oils.

Introdução

O biodiesel é considerado o principal combustível alternativo ao petróleo por ser biodegradável, não tóxico e diminuir consideravelmente a emissão de gases nocivos (OLIVEIRA *et al*, 2009). Ele consiste em uma mistura de ésteres alquila de ácidos graxos que podem ser misturados em proporções variáveis com o diesel mineral (MA & HANNA, 1999). Uma das formas de garantir a confiabilidade do biodiesel é estabelecer padrões de qualidade para fixar valores limites das substâncias durante as emissões, melhorar o desempenho e preservar a integridade dos motores de combustão. Assim, deve-se compreender o comportamento de propriedades como a viscosidade e a densidade, uma vez que essas estão intimamente relacionadas com a qualidade das emissões e com o desempenho dos motores (LÔBO *et al*, 2009). Para predizê-las, são necessários modelos simples, confiáveis e que sejam válidos para um amplo intervalo de temperatura e pressão.

As equações de estado cúbicas (EdE's cúbicas) acopladas a teorias apropriadas são modelos em potencial por serem capazes de representar o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do líquido e do vapor em uma larga faixa de temperatura e pressão com apenas três parâmetros e por serem matematicamente simples. Em se tratando de volume molar de líquido, peça-chave para o cálculo da densidade, ainda que o mesmo possa ser calculado através das EdE's cúbicas, os resultados frequentemente não apresentam grande precisão (SMITH *et al*, 2007). Neste sentido, certas translações ao longo do eixo do volume podem ser efetuadas de modo que as condições de equilíbrio previstas (T, P, x) permaneçam inalteradas (PENELOUX & RAUZY, 1982).

As EdE's cúbicas de Peng-Robinson (EdE PR) e Soave Redlich-Kwong (EdE SRK) são as mais utilizadas na indústria por serem matematicamente simples, exigirem pouco recurso computacional, serem adequadas para sistemas binários e multicomponentes e requererem somente as propriedades críticas e o fator acêntrico das substâncias (WEI & SADUS, 2000). Suas formas funcionais estão dispostas na Tabela 1:

Tabela 1: Forma funcional das EdE's SRK e PR

EdE SRK	EdE PR
$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}$	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)}$
$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$
$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$	$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}$
$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$	$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$
$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

Uma teoria que pode ser acoplada a uma EdE e é capaz de descrever simultaneamente a viscosidade das fases líquida e gasosa de um fluido e é a recente Teoria de Atrito. Proposta por Quiñones-Cisneros *et al* (2000), essa teoria é baseada nas leis de atrito da mecânica clássica e na teoria de fluídos de van der Waals e considera a viscosidade de fluidos densos como uma propriedade mecânica e não de transporte. A ideia básica da teoria é descrever a tensão de cisalhamento como uma expansão em série de Taylor em torno da tensão normal. Esta é dada pelas contribuições repulsiva e atrativa da pressão termodinâmica provenientes de uma EdE (QUIÑONES-CISNEROS & DEITERS; 2006). A viscosidade total de fluidos densos, η , será a soma de um termo de viscosidade do gás diluído (relevante somente para fases gasosas), η_0 , com um termo residual de atrito, η_f , (QUIÑONES-CISNEROS *et al*, 2001) como mostra a Equação 1:

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (1)$$

A contribuição da viscosidade do gás diluído pode ser dada por qualquer modelo apropriado de gás diluído. O modelo semiteórico mais utilizado para calcular o η_0 é aquele proposto por Chung *et al* (1988), que é baseado na Teoria de Chapman-Enskog e na expressão da integral de colisão reduzida para o potencial de Lennard-Jones 12-6.

O termo residual de atrito combina dois ou três coeficientes de atrito dependentes da temperatura com os termos atrativo e repulsivo de van der Waals e pode ser escrito para substâncias apolares por um modelo quadrático de cinco parâmetros expresso como a Equação 2:

$$\eta_f = \kappa_r p_r + \kappa_a p_a + \kappa_{rr} p_r^2 \quad (2)$$

na qual p_r e p_a são os termos repulsivo e atrativo, respectivamente, da EdE empregada e κ_r , κ_a e κ_{rr} , são os coeficientes de atrito, calculados pelas equações a seguir

$$\kappa_r = a_1 \exp(T_r^{-1} - 1) + a_2 (\exp(2(T_r^{-1} - 1)) - 1) \quad (3)$$

$$\kappa_a = b_1 \exp(T_r^{-1} - 1) + b_2 (\exp(2(T_r^{-1} - 1)) - 1) \quad (4)$$

$$\kappa_{rr} = c_2 (\exp(2T_r^{-1}) - 1) \quad (5)$$

em que T_r é a temperatura reduzida da substância e a_1 , a_2 , b_1 , b_2 e c_2 são os parâmetros estimados a partir de dados experimentais.

A Teoria de Atrito pode ser estendida para misturas através de uma regra de mistura simples para os parâmetros κ_r , κ_a e κ_{rr} , de maneira que a sua estrutura básica é preservada (QUIÑONES-CISNEROS *et al*, 2000), como mostrado nas equações a seguir:

$$\eta_{mix} = \eta_{0,mix} + \eta_{f,mix} \quad (6)$$

$$\eta_{0,mix} = \exp[\sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_{0,i})] \quad (7)$$

$$\eta_{f,mix} = \kappa_{r,mix} p_{r,mix} + \kappa_{a,mix} p_{a,mix} + \kappa_{rr,mix} p_{r,mix}^2 \quad (8)$$

nas quais o subscrito “i” diz respeito a cada componente puro de uma mistura de n componentes. Aqui, $p_{r,mix}$ e $p_{a,mix}$ são as contribuições repulsiva e atrativa de mistura, respectivamente, obtidas da EdE. Já $\kappa_{r,mix}$, $\kappa_{a,mix}$ e $\kappa_{rr,mix}$ são dados pelas seguintes regras de mistura:

$$\kappa_{r,mix} = \sum_{i=1}^n z_i \kappa_{r,i} \quad (9)$$

$$\kappa_{a,mix} = \sum_{i=1}^n z_i \kappa_{a,i} \quad (10)$$

$$\kappa_{rr,mix} = \sum_{i=1}^n z_i \kappa_{rr,i} \quad (11)$$

As regras de misturas em questão, se utilizadas para misturas com componentes não polares e de pesos moleculares próximos, fornecem bons resultados com $z_i = x_i$.

O cálculo da densidade de biodiesel mediante equações de estado cúbicas pode ser feito incorporando-se a translação de volume. A técnica baseia-se na subtração do volume calculado pela equação de estado, V_{EdE} , por um parâmetro de correção, V_t , como mostra a Equação 12:

$$V_{corrigido} = V_{EdE} - V_t \quad (12)$$

Portanto, este trabalho tem como objetivo empregar a teoria de atrito e a técnica de translação de volume, juntamente com as EdE's SRK e PR para descrever o comportamento da viscosidade e da densidade de diversos biodieseis e suas misturas.

Metodologia

Todas as rotinas computacionais usadas no cálculo de densidade e viscosidade de biodiesel e suas misturas foram implementadas em linguagem FORTRAN. A viscosidade do gás diluído utilizada foi a proposta por Chung *et al* (1998). Os termos atrativos e repulsivos da pressão são aqueles da EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR).

Analisou-se biodiesel produzido a partir de óleo vegetal de coco, de soja e de canola na pressão de 1 bar e com a temperatura variando de 293,15K a 373,15K. Como o biodiesel consiste em uma mistura de ésteres alquilas, primeiramente calculam-se as propriedades críticas de cada éster através do Método de Contribuição de Grupos proposto por Joback & Reid (1987) e, a partir desses valores, empregam-se as regras de mistura de Lee-Kesler para calcular as propriedades críticas de cada biodiesel, considerando-os como pseudocomponentes puros apolares. A composição de cada biodiesel utilizado foi aquela do trabalho de Feitosa *et al* (2010).

Os parâmetros a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_4 da Teoria de Atrito e o V_t foram estimados a partir da minimização da Equação 13, pelo método de otimização estocástico Enxame de Partículas (PSO – Particle Swarm Optimization) proposto por Ebenhart & Kennedy (1995). Em ambos os casos, os valores experimentais foram retirados do trabalho de Feitosa *et al* (2010).

$$F_{obj1} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\eta_i^{cal} - \eta_i^{exp}}{\eta_i^{exp}} \right)^2 \quad (13)$$

em que, N é o número de pontos experimentais e os índices “cal” e “exp” referem-se, respectivamente, aos valores calculados e experimentais da propriedade. Na estimação do V_t , os valores experimentais de densidade foram convertidos em volume molar.

Através dos parâmetros de viscosidade de cada biodiesel, analisaram-se as misturas, em diferentes composições, de biodiesel proveniente de óleo de coco e de canola na pressão de 1 bar e temperatura variando de 293,15K a 373,15K. Para isso, utilizaram-se as Equações 6 a 11. Os termos atrativo e repulsivo de mistura foram obtidos das EdE's SRK e PR por meio da regra de mistura clássica de van der Waals para sistemas apolares, com um parâmetro de interação binária, k_{ij} , nulo.

O desempenho da Teoria de Atrito foi contabilizado a partir do cálculo dos desvios relativos de viscosidade e densidade através da Equação 14:

$$\langle \Delta X \rangle \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|x_i^{cal} - x_i^{exp}|}{x_i^{cal}} \right) \quad (14)$$

em que X corresponde aos valores de viscosidade ou densidade.

Resultados e Discussão

A partir dos dados experimentais, os parâmetros de viscosidade foram estimados e o modelo foi correlacionado com a viscosidade dos biodieseis provenientes do coco, soja e canola. Os parâmetros

estimados e os desvios relativos de viscosidade fornecidos com as EdE's SRK e PR acopladas à Teoria de Atrito estão expostos na Tabela 2. Observa-se que os modelos fornecem excelentes correlações para a viscosidade dos biocombustíveis, em uma ampla faixa de temperatura, já que apresentam desvios muito baixos ($\Delta\eta < 1\%$), como pode ser visto para a EdE PR na Figura 1.

Além dos parâmetros de viscosidade, os volumes de translação estimados e os desvios relativos à densidade, com e sem translação, para as EdE's SRK e PR também estão apresentados na Tabela 2. Como esperado, o uso da técnica de translação de volume reduz substancialmente o erro no cálculo da densidade. Os desvios obtidos demonstram que o uso de uma EdE cúbica tradicional prediz de forma satisfatória a densidade de sistemas líquidos, desde que seja feita uma correção no volume molar. Na Figura 2 segue a comparação das correlações de densidade da EdE PR, com e sem translação de volume, em relação aos dados experimentais para o biodiesel óleo de coco.

Tabela 2 - Parâmetros de viscosidade e densidade obtidos a partir das EdE's SRK e PR, acopladas à Teoria de atrito e técnica de translação de volume, para biodieseis provenientes de óleos vegetais.

Parâmetros	Biodiesel					
	Óleo de coco		Óleo de soja		Óleo de canola	
	EdE SRK	EdE PR	EdE SRK	EdE PR	EdE SRK	EdE PR
a_1 ($\mu\text{Pa.s/bar}$)	0,364	0,402	0,287	0,397	0,276	0,549
a_2 ($\mu\text{Pa.s/bar}$)	-0,632	-0,534	-0,683	-0,570	-0,800	-0,753
b_1 ($\mu\text{Pa.s/bar}$)	-0,189	-0,054	-0,439	-0,196	-0,527	-0,180
b_2 ($\mu\text{Pa.s/bar}$)	-0,0028	-0,0038	-0,0035	-0,0023	-0,0046	-0,0026
c_2 ($\mu\text{Pa.s/bar}^2$)	$0,75 \times 10^{-4}$	$0,54 \times 10^{-4}$	$0,80 \times 10^{-4}$	$0,57 \times 10^{-4}$	$0,95 \times 10^{-4}$	$0,76 \times 10^{-4}$
$(\Delta\eta) \%$	0,53	0,50	0,50	0,46	0,49	0,52
V_t (cm^3/mol)	102,06	60,76	128,52	79,33	131,48	81,59
$(\Delta\rho)\% (S/ V_t)$	26,09	17,35	27,34	18,84	27,57	19,10
$(\Delta\rho)\% (C/ V_t)$	0,91	1,11	1,02	1,18	1,02	1,18

Figura 1: Viscosidade dos biodieseis calculada pela Teoria de Atrito acoplada à EdE PR.

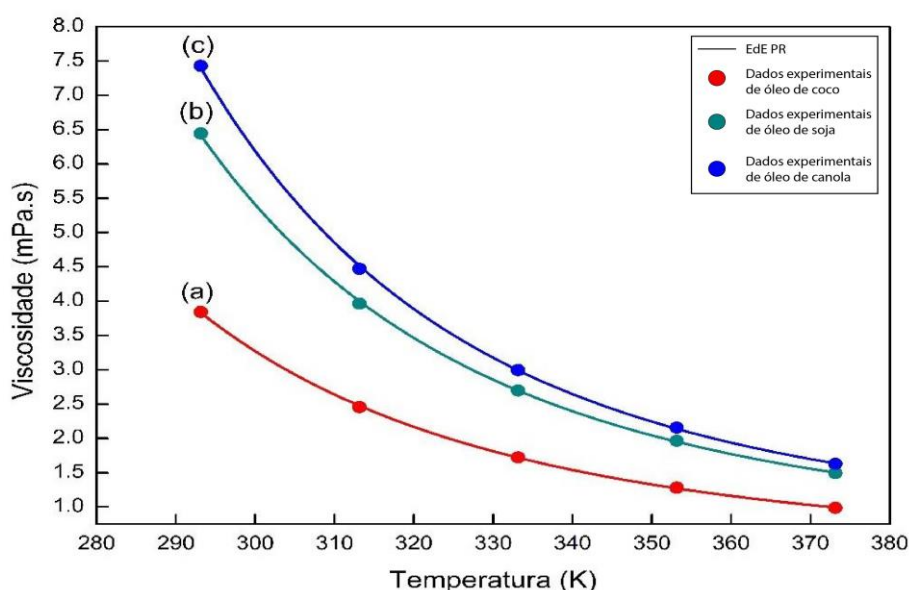
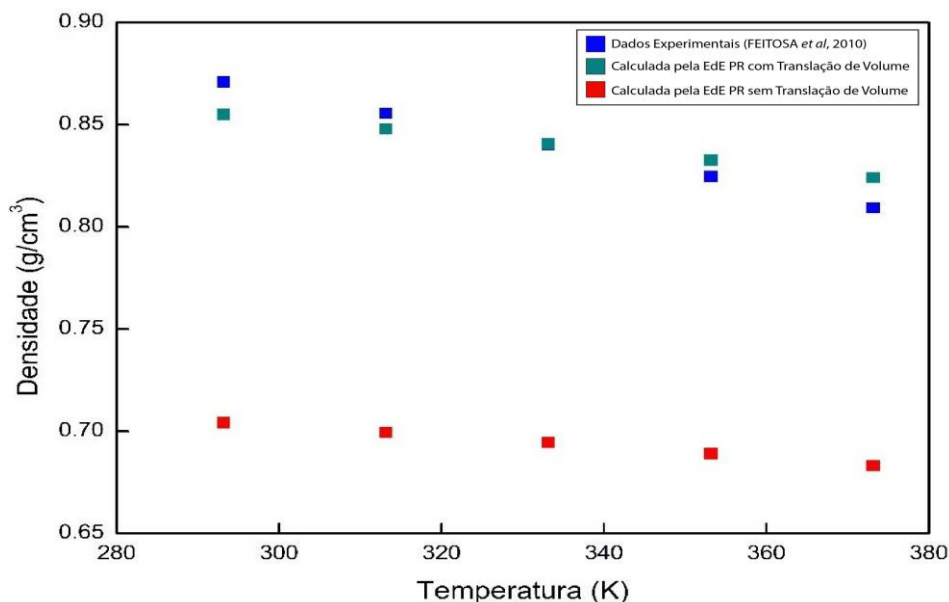


Figura 2: Densidade do biodiesel de óleo de coco.



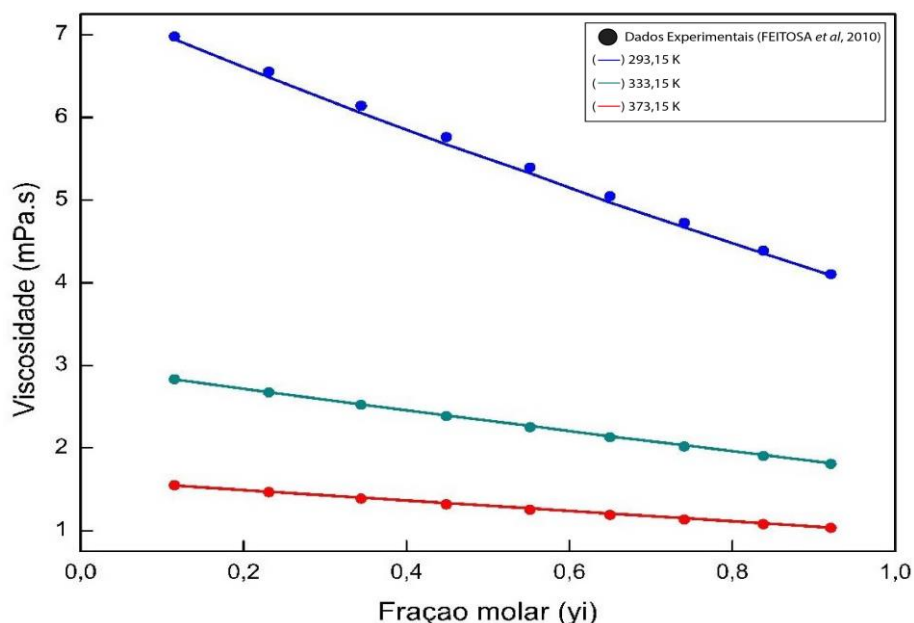
Apesar dos desvios de densidade obtidos serem satisfatórios, observa-se, pela Figura 2, que ainda há uma variação na densidade calculada mesmo com a translação de volume. Com a finalidade de alcançar desvios ainda menores, pode-se utilizar um volume de translação dependente da temperatura, pois dessa forma será contabilizado, em cada ponto experimental, o efeito que o aumento desta provoca na densidade. Um melhor desempenho das EdE's também pode ser alcançado empregando-se outro método de cálculo das propriedades críticas dos ésteres puros, uma vez que o Método de Contribuição de Grupos de Joback-Reid superestima o valor das propriedades.

A partir dos valores experimentais de composição mássica e dos parâmetros de viscosidade estimados para cada biodiesel, calculou-se a viscosidade de diferentes misturas entre os biodieseis de óleo de coco e de canola nas temperaturas de 293,15K a 373,15K. Os desvios relativos percentuais obtidos com a Teoria de Atrito acoplada às EdE's SRK e PR estão expostos na Tabela 3. Observa-se a excelente capacidade preditiva do modelo, que consegue calcular a viscosidade de misturas de biodieseis com pequenos desvios ao acoplar uma simples e clássica regra de mistura a equações de estado cúbicas tradicionais, como pode ser visto na Figura 3 para a EdE PR.

Tabela 3 – Desvio relativo de viscosidade de misturas entre o biodiesel de óleo de coco e de óleo de canola calculada com as EdE's SRK e PR acopladas à Teoria de Atrito

$(\Delta\eta_{\text{mix}})\%$	Temperatura (K)					Desvio médio (%)
	313,15	313,15	333,15	353,15	373,15	
EdE SRK	0,49	0,49	2,62	4,24	4,62	1,69
EdE PR	1,07	1,35	0,42	1,61	0,91	1,07

Figura 3: Viscosidade das misturas entre biodiesel de óleo de coco e biodiesel de óleo de canola calculada com a EdE PR.



A fim de reduzir os erros obtidos para as misturas, pode-se estimar o parâmetro de interação binária k_{ij} e não o considerar como zero, ou optar por acoplar outras regras de mistura às equações de estado. Além disso, pode-se estimar um volume de translação dependente da temperatura para correlacionar de forma satisfatória a densidade das misturas e, assim, corroborar o desempenho das equações de estado cúbicas tradicionais.

É possível verificar nas Figuras 1, 2 e 3 que, como esperado, à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade e a densidade diminui. Os resultados apresentados comprovam a capacidade preditiva das equações de estado cúbicas, acopladas a modelos particulares, no cálculo de importantes propriedades de transporte e termodinâmica de biodieseis e suas misturas. As previsões foram obtidas com simplicidade, boa performance, excelente desempenho quantitativo e assegurando o comportamento qualitativo das propriedades.

Conclusões

Neste trabalho, as equações de estado cúbicas tradicionais de Soave-Redlich-Kwong e de Peng-Robinson foram propostas para o cálculo de propriedades de transporte e termodinâmica de biodiesel proveniente de diversos óleos vegetais em um amplo intervalo de temperatura. As EdE's mostraram-se capazes de correlacionar e prever satisfatoriamente dados experimentais de viscosidade e densidade desses compostos com simplicidade e pouco esforço computacional.

As EdE's foram acopladas à Teoria de Atrito para descrever o comportamento da viscosidade de biodiesel, de tal forma que a EdE SRK forneceu um desvio médio de 0,51% e a EdE PR apenas 0,49%. Os parâmetros de viscosidade de cada biodiesel foram utilizados para o cálculo de viscosidade de misturas entre eles em diferentes temperaturas. Para isso, aplicou-se a regra de mistura de van der Waals na resolução das EdE's exigida pela Teoria de Atrito. A EdE SRK forneceu um desvio médio de 1,69% enquanto a EdE PR foi de 1,07%. Os erros podem ser minimizados estimando o parâmetro de interação binária de van der Waals ou utilizando outra regra de mistura.

Além disso, a densidade dos biodieseis foi calculada usando a técnica de translação de volume que corrige o erro apresentado pelas EdE's SRK e PR na predição de propriedades volumétricas. Os desvios apresentados podem ser reduzidos melhorando utilizando-se um volume de translação que leve em consideração o efeito da temperatura sobre a densidade.

Em trabalhos futuros, as EdE's apresentadas podem ser acopladas a modelos que contabilizem outras propriedades de transportes de biodiesel, como tensão superficial, condutividade térmica e coeficiente de difusão. As propriedades desse biocombustível podem ser posteriormente preditas,

também, a partir de equações de estado que contabilizem as ligações de hidrogênio, como a Cubic-Plus-Association (CPA).

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES\COPES-UFS pelo financiamento do projeto.

Referências Bibliográficas

CHUNG, T. H.; AJLAN, M.; LEE, L. L.; STARLING, K. E. Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 4, p. 671-679, 1988.

EBERHART, R.; KENNEDY, J. Particle swarm optimization. In: International Conference on Neural Networks, 1995, Perth, Australia. **IEEE Service Center**, Piscataway, NJ, p. 1942-1948.

FEITOSA, F. X.; RODRIGUES, M. L.; VELOSO, C. B.; CAVALCANTE, C. L.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; DE SANT'ANA, H. B. Viscosities and densities of binary mixtures of coconut, colza and soybean biodiesel at various temperatures. **Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 9, p. 3909-3914, 2010.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1-6, p. 233-243, 1987.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F. R.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1-2, p. 22-29, 2009.

PENELOUX, A.; RAUZY, E. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, p. 7-23, 1982.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. The friction theory (*f-theory*) for viscosity modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v.169, n. 2, p. 249-276, 2000.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. One parameter friction theory models for viscosity. **Fluid Phase Equilibria**, v.178, n. 1, p. 1-16, 2001.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; DEITERS, U. K. Generalization of the Friction Theory for Viscosity Modeling. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, n. 25, p. 12820-12834, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626p.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, n. 1, p. 169-196, 2000.