

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:

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE MISTURAS DE BIODIESEL A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

AUTORES:

Juliana Silva Varandas, Guilherme dos Santos Reis, 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.

PREDIÇÃO DA DENSIDADE DE MISTURAS DE BIODIESEL A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Abstract

The great demand and concern about the impacts generated by the consumption of fossil fuels make of clean and / or renewable energies an interesting alternative. Biodiesel is an alternative compound in process of replacing mineral diesel, and its production is growing more and more over the time. The knowledge of the physical properties of biodiesel is the key to competitiveness in the market of alternative sources, but some of these properties exhibit measurements difficulties. Density is one of these properties, because if the fuel does not have a well defined value, at the moment of burning, where high temperatures and pressures are reached, the engines will have their operation impaired due to the injection of the inadequate amount of liquid. In addition to the mechanical damage, the burning will not be complete, generating more polluting gases and particulates. The density of biodiesel as a function of temperature is required to model combustion processes among other applications. The objective of this work is to predict the biodiesel density of different materials and their mixtures, using the Peng-Robinson cubic state equation with translational volume. The critical properties and acentric factor of biodiesel were predicted from the Joback-Reid method along with the Lee-Kesler mixing rule, and the particle swarm optimization method was also used as a method to minimize objective function. The state equation used in this work was able to correlate the density behavior of different biodiesels with temperature and, in addition, provided excellent predictions for density of biodiesel mixtures. Therefore, a cubic state equation proved itself successful in correlating and predicting the behavior of the biodiesel density in relation to different conditions and, in addition, could be used to predict properties of transport such as viscosity and thermal conductivity.

Introdução

As emissões de dióxido de carbono que contribuem para o aquecimento global, a dependência de combustíveis derivados do petróleo importado de regiões socialmente, politicamente e economicamente instáveis, e o decréscimo de produção do petróleo bruto fizeram com que novos combustíveis alternativos ganhassem maior atenção nos últimos anos (OLIVEIRA *et al*, 2010). Uma das fontes energéticas alternativas são os combustíveis oriundos de biomassa como o biodiesel. Este é resultante de um processo químico denominado transesterificação, onde ésteres de ácidos graxos são obtidos pela reação dos óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool (em geral, metanol ou etanol), em meio ácido ou básico. Características importantes do biodiesel são a sua não-toxicidade, sua biodegradabilidade e sua semelhança com as propriedades do diesel mineral. Deste modo, o biodiesel tem se tornado alternativa interessante para os motores diesel, tanto que sua mistura em diesel mineral para comercialização passou a ser obrigatória no Brasil.

O conhecimento de propriedades físicas do biodiesel é a chave para ganhar cada vez mais competitividade no mercado de fontes alternativas, sendo algumas dessas propriedades de difíceis mensuração. A densidade é uma dessas propriedades, pois caso o combustível não tenha seu valor bem definido, no momento de queima, onde atinge-se altas temperaturas e pressões, os motores terão seu funcionamento prejudicado, devido a injeção da quantidade errada de líquido. Além dos prejuízos mecânicos, a queima não será completa gerando mais gases poluentes e materiais particulados.

A predição da densidade em função da temperatura pode ser realizada por diversos modelos. Na literatura, correlações empíricas e modelos de contribuição de grupos específicos para densidade estão sendo empregados como, por exemplo, o método de Spencer e Danner e método GCVOL (*group-contribution volume method*). Uma alternativa a esses métodos tradicionais de predição de densidade são as equações de estado. Estas podem correlacionar a densidade de biodiesel ou a mistura entre

biodieséis e também, podem ser empregadas para a predição de pressão de vapor e de equilíbrio de fases.

A primeira EdE capaz de representar simultaneamente as fases líquida e vapor foi proposta por van der Waals em 1873. A partir desta surgiram centenas de equações de estado, onde se destacaram as equações de estado cúbicas tipo van der Waals. A grande vantagem dessas equações é a simplicidade, necessitando de pouco tempo e custo computacional na execução de cálculos. A EdE cúbica de maior destaque foi proposta por Peng e Robinson (EdE PR) em 1976 e sua forma funcional é dada a seguir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T, \omega) \quad (2)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T, \omega) = \sqrt{1 + k \left(1 - (T/T_c)^{1/2}\right)} \quad (4)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (5)$$

nas quais T_c = temperatura crítica, P_c = pressão crítica, ω = fator acêntrico, R = constante universal dos gases, T = temperatura do sistema, P = pressão do sistema e V = volume.

Apesar da EdE PR melhorar a predição de densidade de líquidos em relação a equações anteriores, alguns estudos foram desenvolvidos para uma melhor predição dos dados de volume específico através de uma translação de volume em EdE cúbicas, de forma que as condições de equilíbrio permaneçam inalteradas. Diante disso, Tsai e Chen (1998) desenvolveram um estudo da aplicação de translação de volume na equação de estado de Peng-Robinson e chegaram na seguinte EdE (EdE PRVT):

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (6)$$

sendo t o parâmetro de translação de volume com o qual o volume calculado por esta EdE se aproxime do valor experimental:

$$V_{\text{exp}} = V_{\text{calc}} + t \quad (7)$$

Os parâmetros a e b seguem o das equações (2) e (3) propostas por Peng e Robinson (1976), já função $\alpha(T, \omega)$ foi modificada e é calculada por:

$$\alpha(T, \omega) = \left[1 + M \left(1 - T/T_c\right) + N \left(1 - T/T_c\right) \left(0,7 - T/T_c\right) \right]^2 \quad (8)$$

em que N é um parâmetro a ser estimado e M é dado por:

$$M = 0,20473 + 0,83548\omega - 0,18470\omega^2 + 0,16675\omega^3 - 0,09881\omega^4 \quad (9)$$

O parâmetro t é calculado por:

$$t = \frac{RT_c}{P_c} \left[k_1 + k_2 \left(1 - (T/T_c)^{2/3}\right) + k_3 \left(1 - (T/T_c)^{2/3}\right)^2 \right] \quad (10)$$

Na qual:

$$k_1 = 0,00185 + 0,00438\omega + 0,36322\omega^2 - 0,90831\omega^3 + 0,55885\omega^4 \quad (11)$$

$$k_2 = -0,00542 - 0,051112k_3 + 0,04533k_3^2 + 0,07447k_3^3 - 0,03831k_3^4 \quad (12)$$

O parâmetro k_3 está relacionado a translação do volume e, assim como o N , precisa ser estimado.

O uso de EdE's na análise de misturas é feito através de regras de misturas como a tradicional regra de mistura de van der Waals expressa nas equações a seguir:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (14)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (15)$$

$$t_m = \sum_i x_i t_i \quad (16)$$

Assim, o objetivo deste trabalho é calcular a densidade de biodieseis puros e suas misturas via equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (EdE PR) e de Peng-Robinson com volume de translação (EdE PRVT).

Metodologia

Todas as rotinas computacionais usadas no cálculo de densidade de biodiesel e suas misturas foram implementadas em linguagem FORTRAN.

A predição da densidade foi realizada a partir das equações de estado cúbicas proposta por Peng e Robinson (1976) e por Tsai e Chen (1998). Para que as equações de estado fossem aplicadas, foram realizados cálculos de propriedades críticas como temperatura, pressão e volumes críticos, e o fator acêntrico. O método de contribuição de grupo de Joback e Reid (1987) e método de Lee-Kesler (1975) foram empregados para calcular as propriedades críticas e o fator acêntrico, respectivamente, dos ésteres constituintes de cada biodiesel. Com base nas propriedades dos ésteres e da regra de mistura de Lee-Kesler (1975), obtiveram-se as propriedades críticas e fator acêntrico dos biodieseis, tidos agora como um pseudo-componente.

Analisou-se biodiesel produzido a partir de babaçu, soja, algodão, babaçu+soja e babaçu+algodão na pressão atmosférica e temperatura variável. Os dados experimentais usados na estimação dos parâmetros e como comparativo para análise do desempenho das EdE's foram retirados do trabalho de Nogueira *et al* (2010).

Os parâmetros presentes na EdE PRVT foram estimados pelo método de otimização Enxame de Partículas, proposto por Eberhart e Kennedy (1995), através da minimização da função objetivo descrita pela Equação 17:

$$FO = \sum_{i=1}^N \left[\frac{|\rho_{sat\ i}^{cal} - \rho_{sat\ i}^{exp}|}{\rho_{sat\ i}^{exp}} \right]^2 \quad (17)$$

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.

A análise das misturas foi feita a partir dos parâmetros estimados para os biodieseis puros e da regra de mistura descrita pelas equações 13 a 16. Para isso, fez-se que o parâmetro de interação binária, k_{ij} , é nulo.

O desempenho das EdE's foi contabilizado a partir do cálculo dos desvios relativos de densidade através da Equação 18:

$$\Delta\rho\ (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\rho_{calc,i} - \rho_{exp,i}|}{\rho_{exp,i}} \quad (18)$$

Resultados e Discussão

As propriedades críticas e fatores acêntricos dos biodieseis, calculados pelos Métodos de Joback-Reid e de Lee-Kesler, necessários para o uso das equações de estado estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades Críticas e fator acêntrico calculados para os biodieseis.

Biodiesel	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	ω
Babaçu	793,3	15,00	947,1	0,8832
Soja	867,7	14,09	1084	0,9265
Algodão	859,0	14,10	1072	0,9268

As equações de estado cúbicas de Peng e Robinson (1976), e Peng-Robinson com volume de translação, proposta por Tsai e Chen (1998), foram aplicadas para o cálculo das densidades dos biodieseis puros. A Tabela 2 apresenta os parâmetros da EdE PRVT para cada biodiesel. Os parâmetros k_1 , k_2 e k_3 influenciam somente a predição de volume e são usados para correlacionar o volume de correção t com a temperatura. Os parâmetros k_1 e k_2 foram estimados juntamente com o parâmetro k_3 , com isso não foram empregadas as correções polinomiais das pelas Equações 11 e 12. Quanto ao parâmetro N , seu valor foi considerado igual a zero, não afetando as predições da densidade, em virtude desse parâmetro ter maior influência na pressão de vapor (TSAI & CHEG, 1998). A Tabela 2 também apresenta os desvios médios relativos para as densidades calculadas, tanto para a EdE PR, $\Delta\rho_{PR}$, como para a PRVT, $\Delta\rho_{PRVT}$.

Tabela 2 – Parâmetros estimados para a EdE PRVT e erros médios relativos obtidos para densidade com as EdE's utilizadas.

Biodiesel	k_1	k_2	k_3	$\Delta\rho_{PR}$ (%)	$\Delta\rho_{PRVT}$ (%)
Babaçu	0,001231	0,04004	-0,01331	19,1	0,0101
Soja	-0,003177	0,04988	-0,01994	18,9	0,00328
Algodão	-0,005684	0,06081	-0,03173	18,8	0,00336

Os parâmetros estimados k_2 e k_3 , para todos os biodieseis, apresentam valores positivos e negativos, respectivamente. Este resultado demonstra uniformidade, definindo o que pode ser um padrão para os valores desses parâmetros quando se estuda o biodiesel oriundos de diferentes matérias-primas.

A Figura 1 mostra as correlações obtidas entre as densidades experimentais e as calculadas com as duas EdE's utilizadas para o biodiesel de óleo de babaçu. As correlações fornecidas pela EdE PR mostraram um comportamento qualitativo muito parecido com os dos dados experimentais, no entanto, apresentou grandes desvios, em torno de 19%. Já a EdE PRVT apresentou resultados satisfatórios para todos os biodieseis estudados, como pode ser visto pelos baixos desvios relativos.

A Figura 2 mostra os desvios relativos de densidade em cada temperatura para os três biodieseis analisados. Nesta, nota-se que o biodiesel de babaçu obteve os maiores desvios em quase todas as temperaturas estudadas, resultando nos maiores desvios globais exibidos na Tabela 1. No entanto, os desvios pontuais de densidade obtidos neste trabalho são bem inferiores ao obtidos por Nogueira *et al* (2010) estimados pela equação modificada de Rackett.

Figura 1 – Comparação da densidade do biodiesel de Babaçu.

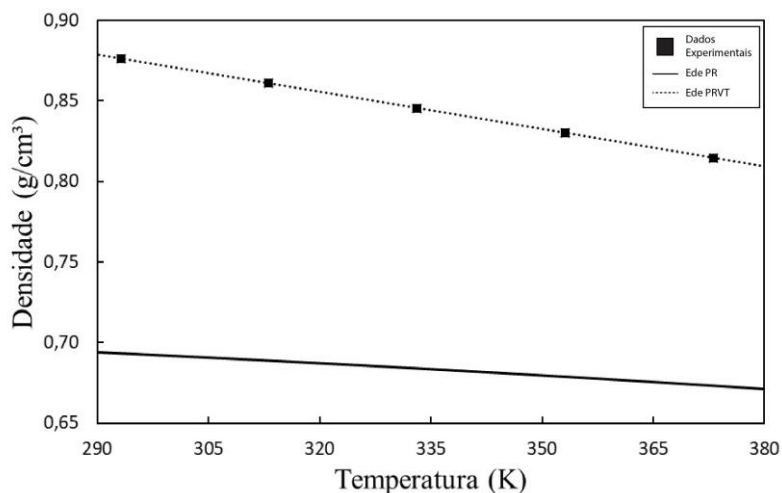
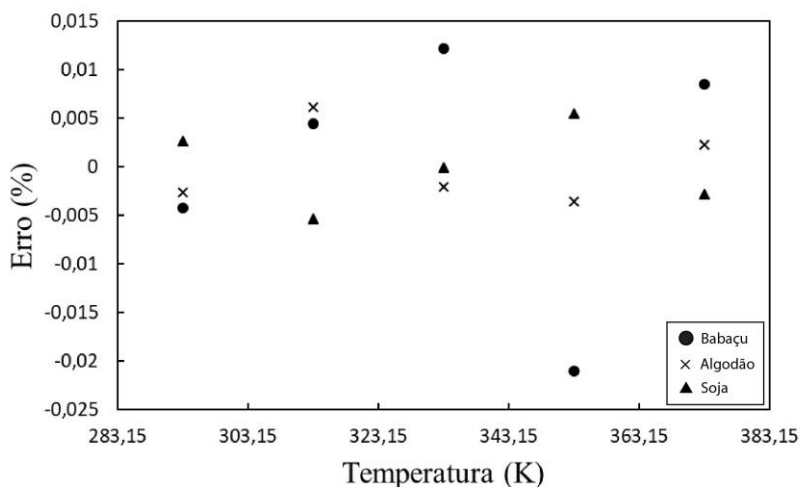


Figura 2 - Erro relativo entre a densidade experimental e calculada pela EdE PRVT.



Após a descrição das densidades dos biodieseis puros, buscou-se a predição da densidade de misturas de diferentes biodieseis. Devido aos grandes desvios de densidades de biodiesel puro obtidos com EdE PR, esta não foi empregada na predição das densidades de misturas de biodieseis. Os desvios médios relativos das densidades de misturas, $\Delta\rho_{mis}$, obtidos através das regras de mistura de van der Waals acopladas à EdE PRVT, com base nos parâmetros obtidos para os biodieseis puros, são exibidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Desvios médios relativos obtidos para densidade de misturas de biodieseis com a EdE PRVT.

Mistura de Biodiesel	$\Delta\rho_{mis}$ (%)
Babaçu + Algodão	0,024
Babaçu + Soja	0,206

As Figuras 3a e 3b ilustram as correlações obtidas entre as densidades das misturas experimentais e as calculadas através da EdE PRVT. O modelo forneceu uma boa predição de densidade para as duas misturas, mostrando que uma EdE que correlacione muito bem densidades de biodieseis puros apresenta uma boa capacidade preditiva.

As Figuras 4a e 4b mostram os desvios em cada composição para densidades de misturas de biodieseis. Observa-se que os desvios obtidos para as misturas com frações elevadas de biodiesel de babaçu resultam, em sua grande maioria, em maiores diferenças entre a densidade predita e experimental. Esse comportamento já era esperado, em virtude da EdE PRVT fornecer maiores

desvios para biodieseis puros de babaçu. A comparação desses resultados com outros trabalhos não foi possível devido à escassez de informações na literatura.

Figura 3 - Comparação da densidade da mistura de biodiesel: a) Algodão+Babaçu. b) Soja+Babaçu.

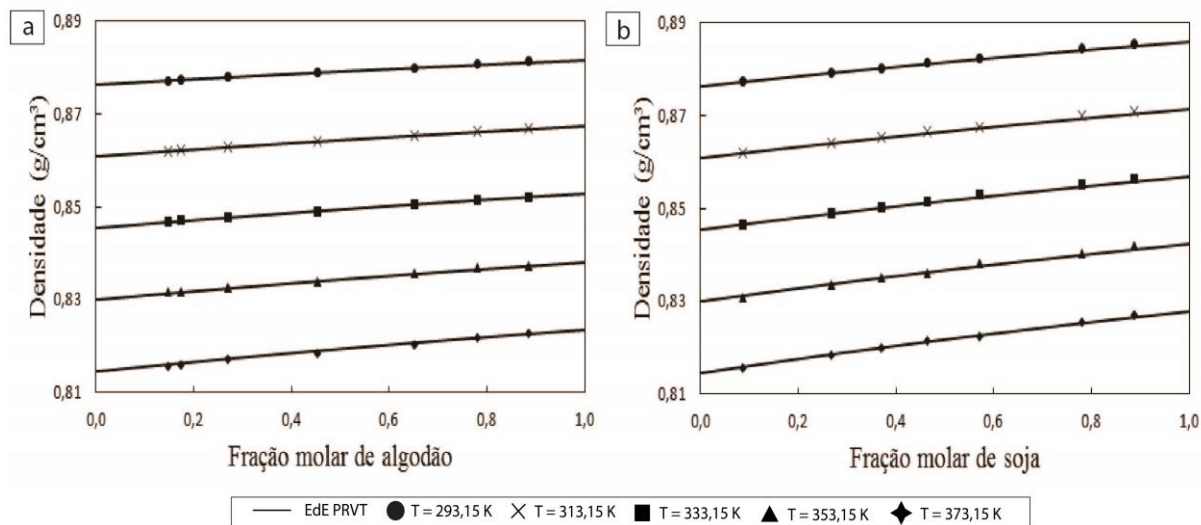
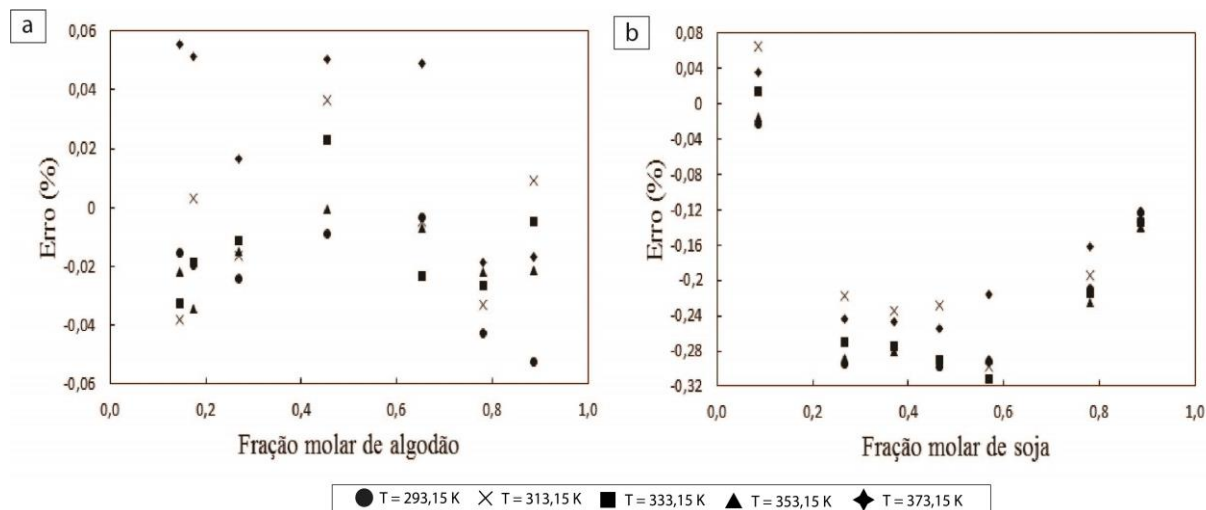


Figura 4 – Erro relativo entre a densidade experimental e calculada pela EdE PRVT para a mistura de biodiesel: a) Algodão + Babaçu b) Soja + Babaçu.



Conclusões

A predição da densidade de biodiesel puro, em função da temperatura, e das misturas de biodieseis, em função da fração de cada componente, foi realizada a partir das equações de estado propostas. A equação de estado cúbica de Peng-Robinson reproduziu o comportamento similar à densidade com o aumento da temperatura, no entanto, os desvios médios relativos numa faixa de 18% a 19% demonstram sua necessidade de correção no cálculo do volume molar. A equação de estado cúbica de Peng-Robinson com volume de translação apresentou excelentes resultados tanto para os biodieseis puros, corrigindo a deficiência da EdE PR, como para a mistura de biodieseis, sem a necessidade de estimativa de parâmetros de interação. Os desvios médios relativos foram de no máximo 0,0101 % e 0,206 % para o biodiesel puro e em mistura, respectivamente.

Em trabalhos futuros, pode-se aplicar a equação de estado cúbica PRVT para modelar o comportamento da densidade em função de altas pressões equivalentes a pressões em que são

submetidas o combustível em sistema de injeção de motores a diesel. Ou ainda, realizar o estudo da capacidade de predição da EdE PRVT para pressão de vapor e densidade de biodiesel puros de forma conjunta, a fim de avaliar a EdE de maneira mais completa.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

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

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.

LEE, B.I.; KESLER, M.G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. **AIChE Joraul**, v.21, n.3, p.510-527, 1975.

NOGUEIRA, C. A., JR.; FEITOSA, F. X.; FERNANDES, F. A. N.; SANTIAGO, R. S.; SANT'ANA, H. B. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 5305-5310, 2010.

OLIVEIRA, M. B., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, n.3, p.1419–1427, 2010.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.14, n.1, p.59-64, 1976.

TSAI, J.C; CHEN, Y.P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculation. **Fluid Phase Equilibria**, v.145, n.2, p.193-215, 1998.