

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO PONTO DE FULGOR DE MISTURAS DE BIOCOMBUSTÍVEIS E HIDROCARBONETOS¹

Laura de Oliveira Hentges², Antonio Marinho Barbosa Neto³.

¹ Vinculado ao projeto “Modelagem e Implementação Numérica de Modelos Termodinâmicos para a Predição de Ponto de Fulgor de Misturas de Biocombustíveis e Hidrocarbonetos”

² Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo – CESFI – Bolsista PIPES

³ Orientador, Departamento de Engenharia de Petróleo – CESFI – antonio.marinho@udesc.br

O Ponto de Fulgor (FP, do inglês *Flash Point*), é uma propriedade dos combustíveis líquidos que pode ser compreendida como uma medida de inflamabilidade, indicando se há perigo de incêndio ou explosão a uma determinada temperatura. De um modo geral, um líquido que possui FP abaixo da temperatura ambiente é considerado mais perigoso do que um líquido de maior FP. A capacidade de predizer o comportamento de fluidos e misturas é de extrema necessidade na indústria de combustíveis, pois estimativas imprecisas e erros na tomada de decisão podem levar a grandes prejuízos financeiros. É de extrema importância conhecer o FP das substâncias para garantir a segurança durante a sua produção, seu transporte e armazenamento. Assim, uma ferramenta computacional de cálculos termodinâmicos e propriedades físico-químicas é de extremo interesse tanto para a indústria quanto para a academia.

Para compreensão do tema da pesquisa foi realizada uma vasta revisão bibliográfica (artigos, dissertações e teses de bases de dados nacionais e internacionais) que culminou na colaboração da escrita de um artigo de revisão intitulado “*Flash Point prediction of multicomponent systems: a review with emphasis on biodiesel systems*”, em parceria com o Laboratório de Equilíbrio de Fases da UNICAMP, que está em processo de finalização. Além disso, a partir da revisão bibliográfica, foi construída uma base de dados experimentais de FP para diversos componentes puros e misturas binárias e ternárias, em sua maioria álcoois, cetonas, alcanos e alcenos. Essa base de dados experimentais é de suma importância para a validação dos modelos termodinâmicos implementados no FLAMMA (*FLAsh point Multicomponent: Methods and Algorithm*).

O simulador FLAMMA permite calcular o FP de misturas considerando a não-idealidade da fase líquida através do modelo Ideal, dos modelos de coeficiente de atividade de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFAC-Do e UNIFAC-NIST, e equação de Peng-Robinson. Com o objetivo de construir um programa mais robusto e com uma estrutura de dados mais flexível, o FLAMMA, inicialmente desenvolvido na linguagem VBA (*Visual Basic – MS Excel*), foi transcrito para a linguagem *Python* utilizando a Programação Orientada a Objeto (POO). Foram desenvolvidos todos os modelos originais de coeficiente de atividade mencionados anteriormente e o modelo Ideal com sucesso, assim como a EEC (Equação de Estado Cúbica) de Peng-Robinson (PR-78), cujos resultados foram validados com o código original em todos os modelos para diferentes misturas binárias, ternárias e quaternárias com resultados satisfatórios para todos os testes de comparação.

Além de PR-78, uma outra EEC também foi estudada: a equação de Soave Redlich-Kwong 1972 (SRK). Esta EEC foi implementada no novo algoritmo em Python do FLAMMA. A sua implementação foi validada utilizando o software *Multiflash* (KBC) apresentando resultados

satisfatórios. As equações de PR-78 e SRK foram escolhidas para estudo devido a sua utilização futura na continuação deste projeto e por serem modelos não tão explorados na literatura para cálculo de ponto de fulgor quanto os modelos de coeficiente de atividade.

Um sistema binário foi escolhido para validação física do cálculo do FP utilizando PR-78: octanoato de etila e laurato de etila. O sistema é uma mistura de ésteres que foi escolhida por ter uma caracterização próxima à do biodiesel, que normalmente é caracterizado em cálculos computacionais como uma mistura de quatro ou mais ésteres, e também por ser interessante para estudos futuros com outras equações de estado e composições mais complexas. Os dados experimentais utilizados na validação foram obtidos de Nascimento (2020). Os resultados alcançados foram satisfatórios e acurados, visto que o erro absoluto relativo médio (AARE) encontrado foi 1,10% em relação aos valores experimentais. A Tabela 1 e a Figura 1 apresentam os resultados de ponto de fulgor calculados por PR-78 e a comparação com os dados experimentais utilizados na validação.

Tabela 1. Comparação do ponto de fulgor experimental (Nascimento, 2020) e calculado por PR-78 para o sistema octanoato de etila [$x(1)$] e laurato de etila.

$x(1)$	FP (exp)	FP (PR-78)	Erro (%)
0	402,3	401,29	0,25
0,1077	390,4	385,12	1,35
0,1978	381,5	376,88	1,21
0,4015	371,0	365,65	1,44
0,6011	364,0	359,11	1,34
0,7967	359,0	354,64	1,22
1	354,0	350,93	0,87
			AARE
			1,10

Octanoato de etila + Laurato de Etila

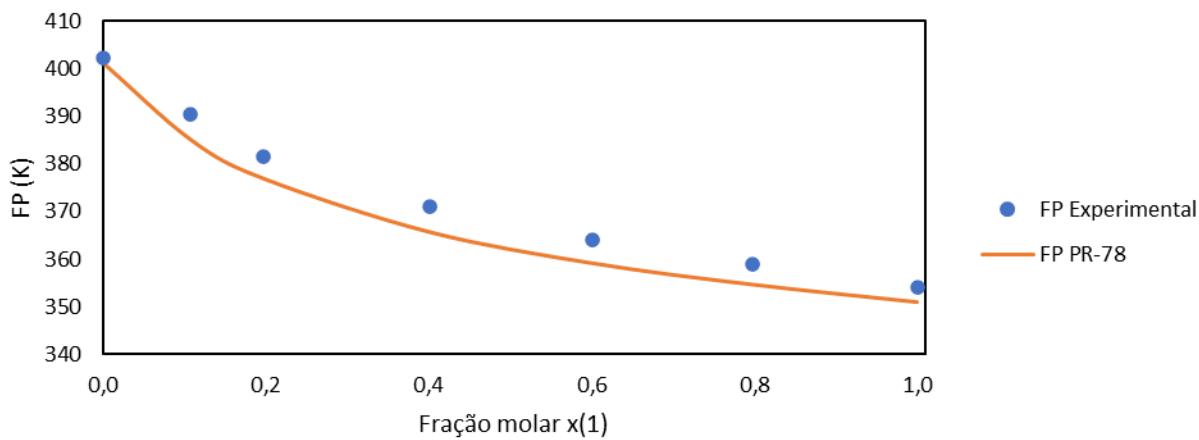


Figura 1. Gráfico com os resultados da modelagem do sistema octanoato de etila + laurato de etila utilizando a EoS Peng-Robinson 78 e seus respectivos valores experimentais utilizados na validação.

Palavras-chave: Ponto de Fulgor. Modelagem Termodinâmica. Equações de Estado.