

MODELAGEM E IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A PREDIÇÃO DE PONTO DE FULGOR DE MISTURAS¹

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 PROBIC

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

O Ponto de Fulgor (FP, do inglês *Flash Point*), é uma propriedade de líquidos combustíveis ou inflamáveis 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, quanto menor o FP de um líquido, mais perigoso ele é considerado. É de extrema importância conhecer o FP das substâncias para garantir a segurança durante a sua produção, seu transporte e armazenamento. No entanto, na obtenção experimental desses dados para misturas necessita-se de várias réplicas para assegurar o valor de cada composição, se tornando um processo caro e demorado. Neste sentido, uma ferramenta computacional para a predição de FP de misturas por meio de modelos termodinâmicos é de grande interesse tanto para a indústria quanto para a academia. Com isso em mente, um *software* para cálculo de FP chamado FLAMMA (*FLash point Multicomponent: Methods and Algorithm*) tem sido desenvolvido em uma parceria entre as universidades UDESC e UNICAMP. Um caminho para obter-se o FP é pela regra de Le Chatelier combinada ao critério de equilíbrio da isofugacidade pela abordagem *phi-phi* (Φ - Φ), que utiliza equações de estado para a obtenção do coeficiente de fugacidade e pode ser aplicada em ambas as fases, inclusive em condições de altas pressões. A versão inicial do FLAMMA conta com um módulo para cálculo de FP utilizando apenas a equação de estado cúbica de *Peng-Robinson* (PR). Assim, o presente trabalho tem como objetivo expandir o *framework* de modelos do FLAMMA acrescentando as equações de estado (EoS) de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e *Cubic-Plus-Association* (CPA) para o cálculo de FP de misturas usando a abordagem Φ - Φ . A implementação das EoSs SRK e CPA foi realizada em linguagem Python usando técnicas de programação orientada a objetos. O método de Newton-Raphson foi aplicado para a resolução da função objetivo da CPA em termos do volume molar, onde a derivada foi obtida por diferenciação numérica centrada.

A EoS CPA foi validada usando o cálculo do volume molar de misturas comparando com os resultados obtidos pelo *software* Multiflash para sistemas binários e ternários envolvendo álcoois, ácido acético e água. Os resultados obtidos para os sistemas álcool-álcool e álcool-ácido apresentaram erro médio absoluto (MAE) e erro médio quadrático (RMSE) abaixo de 1,60 cm³/mol e erro médio absoluto relativo (AARE) menor que 2,40%. Para os sistemas contendo água, verificou-se RMSEs abaixo de 2,76 cm³/mol e um AARE máximo de 5,62%, onde os maiores erros foram obtidos para as maiores frações molares de água na mistura. As equações de estado SRK e PR se mostraram capazes de prever o FP dos sistemas álcoois e hidrocarboneto com AAREs abaixo de 1,02%. Os maiores desvios foram encontrados para o sistema contendo água, com MAE e RMSE iguais a 3,07 K e 4,51 K, respectivamente, e AARE igual a 1,04%. Assim, os resultados obtidos pelo FLAMMA para o cálculo do volume molar de misturas foram considerados

satisfatórios, conforme mostrados na Tabela 1. Analisando os resultados de FP, como mostrado na Figura 1, verificou-se que a EoS CPA não apresentou resultados precisos para o FP através do algoritmo aplicado neste trabalho, sugerindo-se uma investigação mais profunda quanto ao cálculo do coeficiente de fugacidade usando a EoS CPA. Finalmente, o módulo de EoS do FLAMMA foi expandido para o cálculo do FP através das equações de estado de SRK e CPA.

Tabela 1. Resultados obtidos para o volume molar para o sistema etanol (x_1) + metanol (x_2) + ácido acético através da equação Cubic-Plus-Association.

x_1, x_2	T [K]	V_m (Multiflash) (cm ³ /mol)	V_m (FLAMMA) (cm ³ /mol)	ARE (%)
0,4, 0,5	250	47,309	47,755	0,942
	273	48,332	48,867	1,106
	290	49,155	49,761	1,231
	298	49,567	50,207	1,292
	300	49,672	50,321	1,307
	315	50,499	51,220	1,426
	325	51,092	51,862	1,508
	330	51,401	52,198	1,550
	340	52,051	52,902	1,635
	345	52,393	53,272	1,677

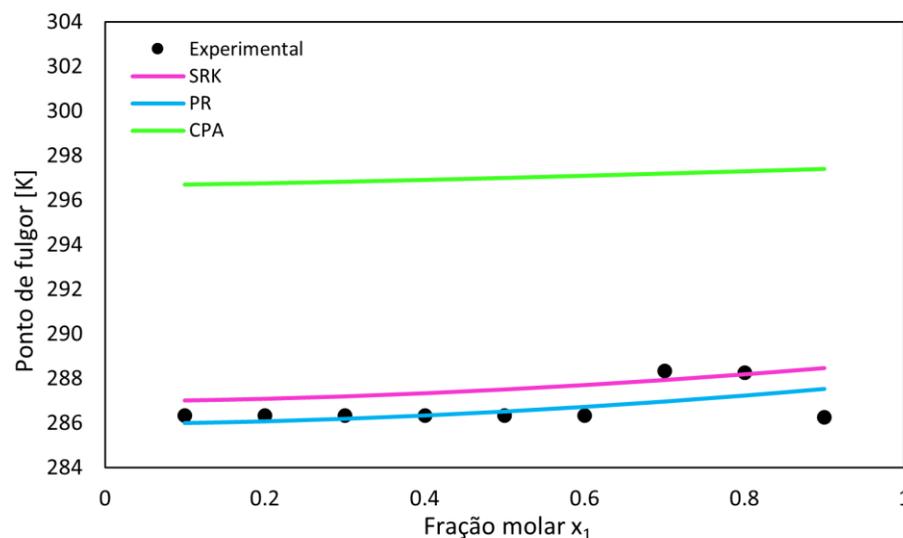


Figura 1. Ponto de fulgor calculado para a mistura etanol (x_1) + metanol pelas equações Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Cubic-Plus-Association.

Palavras-chave: Ponto de fulgor. Modelagem termodinâmica. Equações de estado.