

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA CONTÍNUA NA MODELAGEM DA PRESSÃO DE VAPOR DA GASOLINA AUTOMOTIVA

L.C. Araújo¹, F.R. Carvalho², L. Stragevitch³

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

E-mail:¹ lcescort@terra.com.br, ² florival@ufpe.br, ³ luiz@ufpe.br

Resumo

Uma das propriedades mais importantes da gasolina na caracterização de sua qualidade como combustível automotivo é sua pressão de vapor. Devido à complexidade da composição química da gasolina, a qual pode apresentar centenas de hidrocarbonetos distintos, o desenvolvimento e a aplicação de modelos termodinâmicos convencionais, baseados na teoria de Gibbs, para predição da sua pressão de vapor representa uma tarefa difícil. Uma forma de contornar essa dificuldade consiste em simplificar a composição química da mistura através de sua representação por pseudocomponentes. Apesar de sua aplicação ter permitido a obtenção de bons resultados em modelagens termodinâmicas de misturas complexas, esse método ainda apresenta a desvantagem de necessitar do conhecimento da composição química total da mistura. Assim, no presente trabalho, é demonstrada a aplicação de uma abordagem não convencional conhecida como termodinâmica de misturas contínuas no desenvolvimento de um modelo eficaz na predição da pressão de vapor da gasolina em diversas temperaturas, sem haver a necessidade do conhecimento prévio da sua composição química.

Palavras-Chave: termodinâmica contínua; fluidos polidispersos; curvas de destilação; pressão de vapor

Abstract

One of the most important properties of gasoline for evaluation of its quality as automotive fuel is its vapour pressure. Due to the complexity of the chemical composition of the gasoline, that can contain hundreds of different hydrocarbon, the development and application of conventional thermodynamics models, based on the Gibbs theory, for the prediction of its vapour pressure becomes a difficult task. A manner to get around that difficulty is to simplify the chemical composition of the mixture through its representation by pseudocomponents. In spite of its application to allow good results in thermodynamic modelling of complex mixtures, such method has the disadvantage that is to need the knowledge of the total chemical composition of the mixture. Therefore, in this work is presented the application of an unconventional approach, known as continuous thermodynamic, for the development of an effective model for the prediction of vapour pressure of the gasoline at several temperatures, without the previous knowledge of the chemical composition.

Keywords: continuous thermodynamics; polydisperse fluids; distillation curves; vapour pressure

1. Introdução

Uma das propriedades físicas da gasolina mais importantes para avaliação do seu desempenho como combustível automotivo é sua pressão de vapor. Uma gasolina que apresente uma pressão de vapor elevada, pode, quando submetida a temperaturas ambientes mais altas, levar à formação de uma grande quantidade de bolhas de vapor no sistema de injeção de combustível, provocando assim o impedimento da passagem do mesmo. Dessa forma, a ANP exige que a gasolina tenha uma pressão de vapor entre 45,0 e 62,0 kPa a 37,8°C.

O fato da gasolina consistir em uma mistura líquida altamente complexa, a qual pode apresentar, entre parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas, centenas de hidrocarbonetos diferentes, dificulta sobremaneira a aplicação de modelos termodinâmicos convencionais, baseados na teoria de potencial químico de Gibbs, para predição de propriedades relacionadas com o equilíbrio de fases (líquido-vapor), como a própria pressão de vapor.

Serão apresentadas, no presente trabalho, a construção e a aplicação de uma modelagem matemática fenomenológica para predição da pressão de vapor da gasolina A, baseada na abordagem conhecida por *termodinâmica de misturas contínuas*, que vem sendo aplicada, nos últimos anos, com sucesso em cálculos de equilíbrio de fases de misturas complexas que apresentam grande quantidade de componentes similares (Prausnitz et. al., 1985). O modelo obtido, como será mostrado, permite estimar com grande eficácia a pressão de vapor da gasolina partindo-se do conhecimento prévio da sua curva de destilação.

2. Fundamento Teórico

A base fundamental para a descrição quantitativa de situações de equilíbrio entre fases em sistemas multicomponentes é representada pela definição de potencial químico proposta por Gibbs. De acordo com essa definição, em um sistema multicomponente, as fases só poderão estar em equilíbrio se o potencial químico de cada componente for igual em todas as fases. A consideração necessária e implícita nessa definição de Gibbs consiste no fato de que, para desenvolver os cálculos dos potenciais químicos, é necessário o conhecimento de todos os componentes da mistura e de suas respectivas concentrações.

Portanto, dada a grande dificuldade prática relacionada com a análise cromatográfica completa na determinação da concentração de todos os componentes de misturas polidispersas complexas como a gasolina, não é possível a aplicação da teoria de Gibbs, na sua forma convencional, para predição de propriedades no equilíbrio de fases.

Nesse caso, a representação convencional da composição química da mistura, dada, normalmente, por uma série de valores discretos de concentrações dos componentes, pode ser substituída por uma função contínua de distribuição estatística (F) de uma ou mais propriedades macroscópicas de caracterização, medidas nas frações resultantes da destilação da mistura, tais como ponto de ebulição, massa específica e/ou peso molecular. Essa abordagem é conhecida como termodinâmica de misturas contínuas. As Figuras 1 e 2 demonstram a diferença entre a abordagem discreta e contínua da termodinâmica.

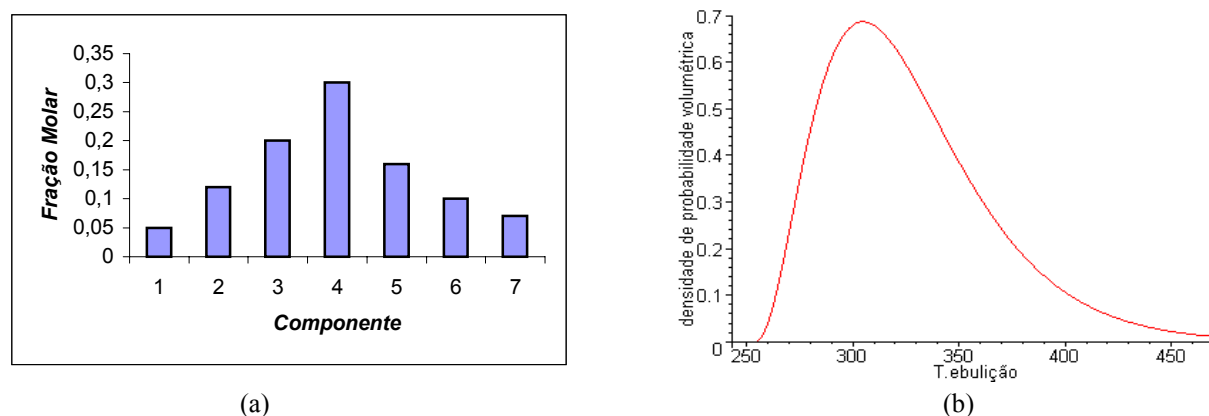


Figura 1 – (a) representação gráfica de uma mistura discreta; (b) representação da composição de uma mistura contínua usando como variável de distribuição o ponto de ebulição.

Uma vez que a variável a ser modelada no presente trabalho será a pressão de vapor, a composição química da mistura é melhor representada, naturalmente, pela distribuição de uma propriedade termodinâmica que esteja diretamente relacionada com a volatilidade dos componentes. Sendo assim, a temperatura de ebulição foi usada como

propriedade de caracterização da mistura. De acordo com Vakili-Nezhaad et. al.(2001), essa consideração simplifica significativamente a modelagem de pressão de vapor de misturas complexas de hidrocarbonetos.

A curva mostrada na Figura 1 (b) é construída por ajuste de uma determinada função de densidade de probabilidade (F) à distribuição de pontos de ebulição medidos nas frações da mistura obtidas no processo de destilação atmosférica. A função de densidade de probabilidade, F, deve ser uma função tal que o produto $F(I) dI$ denote a fração de componentes que apresente um ponto de ebulição no intervalo $(I, I + dI)$.

De acordo com Briano e Glandt (1983) existem diversas funções matemáticas que podem ser usadas na representação da distribuição de propriedades termodinâmicas de misturas polidispersas. Podem-se citar entre outras, as funções normal ou gaussiana, exponencial e log-normal. No entanto, Riazi (1989) mostra que a função *gamma* (γ), cuja expressão é dada a seguir, tem obtido bastante sucesso quando é aplicada na representação de misturas complexas de hidrocarbonetos derivadas do petróleo.

$$F(I) = \frac{(I - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \cdot \exp\left[-\left(\frac{I - \gamma}{\beta}\right)\right] \quad (1)$$

Onde:

I – propriedade de distribuição (temperatura de ebulição)

γ - ponto inicial da curva de distribuição ($F(\gamma) = 0$)

α, β - parâmetros ajustáveis pela média e variância dos dados experimentais

Ajustados os parâmetros da Equação 1 aos dados experimentais, a relação entre a pressão de vapor da mistura e a temperatura pode ser estimada, inicialmente considerando a idealidade da mistura, pela abordagem da lei de Raoult aplicada a misturas contínuas:

$$P(T) = \int_{PIE}^{PFE} F(T_b) P^{sat}(T_b, T) dT_b \quad (2)$$

Onde:

T_b – temperatura de ebulição.

PIE, PFE – pontos inicial e final de ebulição.

P^{sat} – pressão de vapor do hidrocarboneto, associado ao ponto de ebulição T_b , na temperatura T.

$F(T_b)$ – função de distribuição estatística ajustada aos dados obtidos na destilação atmosférica.

A avaliação da integral descrita pela Equação 2 é possível após a determinação de um modelo matemático que apresente a relação entre a pressão de vapor e a temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos puros que podem constituir a gasolina. Tal modelo foi obtido e será mostrado no próximo item.

3. Desenvolvimento da Modelagem e Resultados

Inicialmente, foram obtidas experimentalmente a curva de destilação ASTM D-86 e as pressões de vapor absolutas de duas amostras de gasolina provenientes da RLAM e da COPENE. As pressões de vapor, para ambas as amostras, foram medidas no intervalo de temperatura de 20°C a 60°C, dividido em intervalos iguais de 5°C.

Sabe-se que a curva de destilação ASTM D86, por ser obtida através de uma aparelhagem que não permite uma maximização tanto da razão de refluxo como da quantidade de pratos teóricos de destilação, não representa a distribuição exata das temperaturas de ebulição dos componentes da mistura. Bowman (1951) gerou dados experimentais suficientes para obter um método gráfico de transformação de curva ASTM para curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Usando-se tal método, então, as curvas de destilação obtidas foram então transformadas em curvas PEV. Os resultados são mostrados na figura 2.

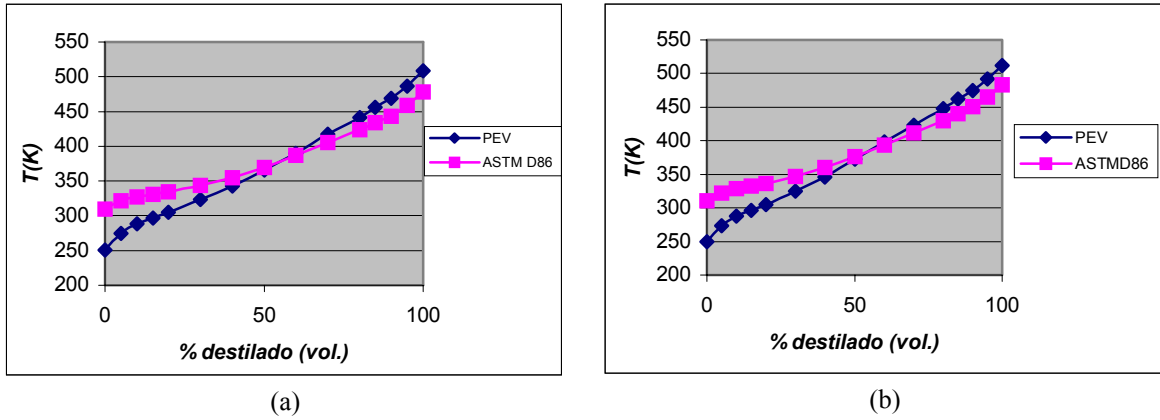


Figura 2 – Curvas de destilação das amostras de gasolina. (a) Gasolina RLAM, (b) Gasolina COPENE

As curvas de destilação PEV consistem em distribuições cumulativas, C, dos pontos de ebulição das amostras de gasolina, assim definidas:

$$C(T_b) = \int_{TIE}^{T_b} F(T) dT \tag{3}$$

Onde:

T_b – ponto de ebulição

TIE – temperatura inicial de ebulição

F(T) – função de densidade de probabilidade

Sendo assim, os pontos associados à função de densidade de probabilidade, F(T), foram obtidos da seguinte forma:

$$F(\bar{T}_i) = \frac{dC(\bar{T}_i)}{dT} \approx \frac{C(T_i) - C(T_{i-1})}{T_i - T_{i-1}} \tag{4}$$

A Figura 4 a seguir mostra os pontos da distribuição F das amostras de gasolina:

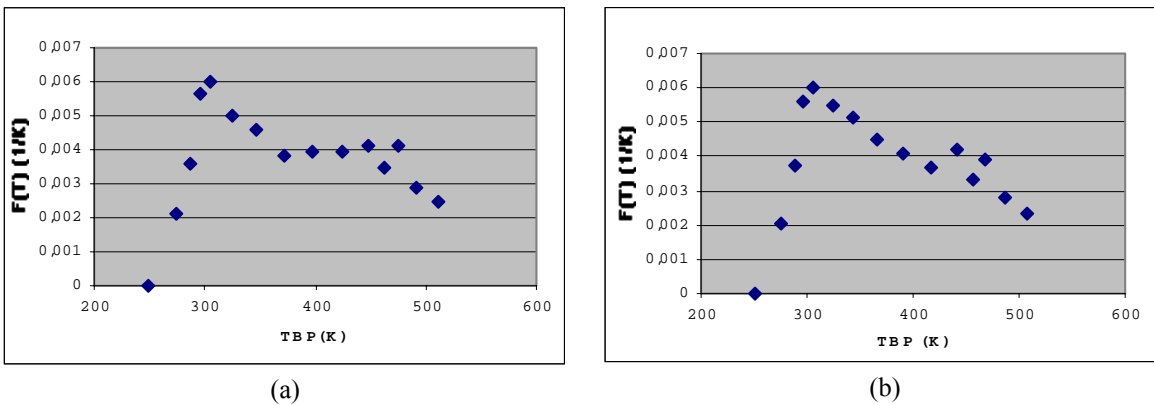


Figura 3 – (a) Densidade de probabilidade dos pontos de ebulição da gasolina RLAM. (b) Densidade de probabilidade dos pontos de ebulição da gasolina COPENE

A etapa seguinte consistiu em desenvolver uma otimização dos parâmetros da função *gamma* para um ajuste da mesma aos pontos mostrados na Figura 3. Vale ressaltar que, em ambas as amostras de gasolina, a existência de 3 pontos modais (ver Figura 3) sugere que a distribuição total, F, de cada amostra, de fato, corresponde à soma ponderada de três funções *gamma* distintas:

$$F(T) = \sum_{i=1}^3 x_i F_i(T) \quad (5)$$

Dessa forma, para cada amostra, existe um total de 9 parâmetros ($\alpha_i, \beta_i, x_i, i=1..3$) a serem otimizados para construção da função contínua de densidade de probabilidade dos pontos de ebulição.

A otimização de tais parâmetros foi realizada através de um programa, em linguagem MAPLE, o qual foi construído de acordo com o algoritmo de otimização indireta de 1ª ordem conhecido como gradiente descendente. Os resultados da otimização são mostrados na tabela 1 a seguir:

Amostra	α_1	β_1	x_1	α_2	β_2	x_2	α_3	β_3	x_3
RLAM	2,15077	50,25	0,746	7,6226	37,532	0,7389	1,5987	11,53	0,07848
COPENE	2,0143	67,0878	0,982165	1,676817	19,854	0,075331	1,57413	20,0121	0,04917

Tabela 1 – Parâmetros otimizados das distribuições *gamma*.

Graficamente, as funções de densidade de probabilidade das amostras são mostradas na figura 5 a seguir.

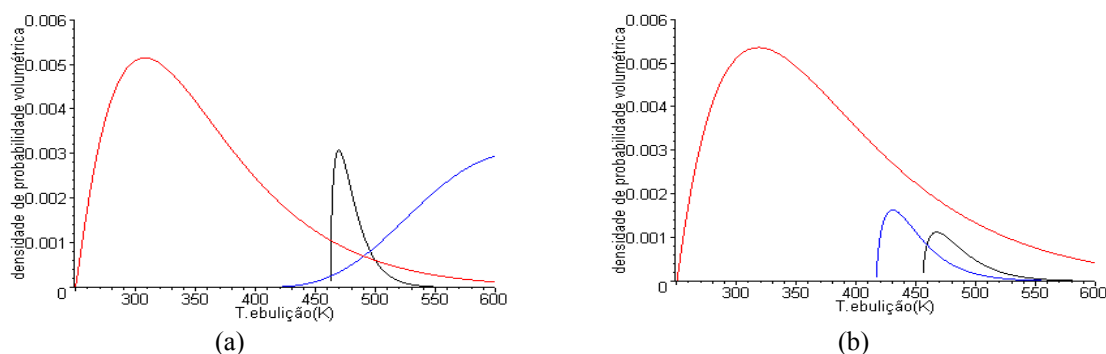


Figura 4 – Distribuições contínuas das temperaturas de ebulição ajustadas aos dados experimentais mostrados na Figura 3: (a) Gasolina RLAM. (b) Gasolina COPENE.

Conhecendo-se, portanto, as expressões analíticas das funções de distribuição *gamma*, F , estimativas da pressão de vapor das amostras de gasolina, pelo uso da equação 2, só podem ser efetuadas a partir da obtenção de um modelo matemático contínuo que relacione a pressão de vapor, a temperatura de medição e a temperatura de ebulição dos componentes puros: $P^{sat} = P^{sat}(T, Tb)$. No entanto, sabe-se que, combinando a regra de Trouton com a equação de Clausius-Clapeyron, obtém-se tal modelo matemático (Vakili-Nezhaad, 2001), cuja expressão é dada pela equação 6 a seguir:

$$P^{sat}(T, Tb) = P_{atm} \exp[10,58(1 - T / Tb)]$$

Finalmente, aplicando-se na equação 2, as expressões das funções de distribuição, $F(Tb)$, que foram ajustadas por otimização de parâmetros, e o modelo de pressão de vapor dado pela equação 6, foram obtidas estimativas das pressões de vapor de ambas as amostras de gasolina nas mesmas temperaturas que foram utilizadas na medição experimental das pressões de vapor. O resultado da modelagem assim desenvolvida é mostrado na figura 6 a seguir, onde pode-se comparar os dados experimentais com os dados obtidos pelo modelo.

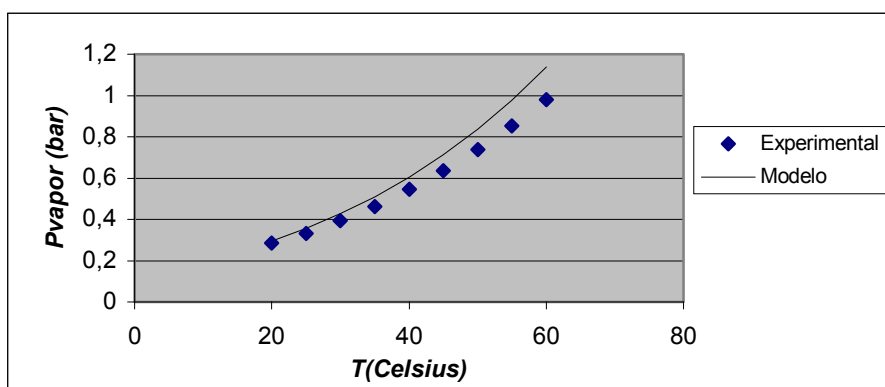


Figura 5 – Valores da pressão de vapor da gasolina RLAM obtidos experimentalmente e pelo modelo de termodinâmica de misturas contínuas

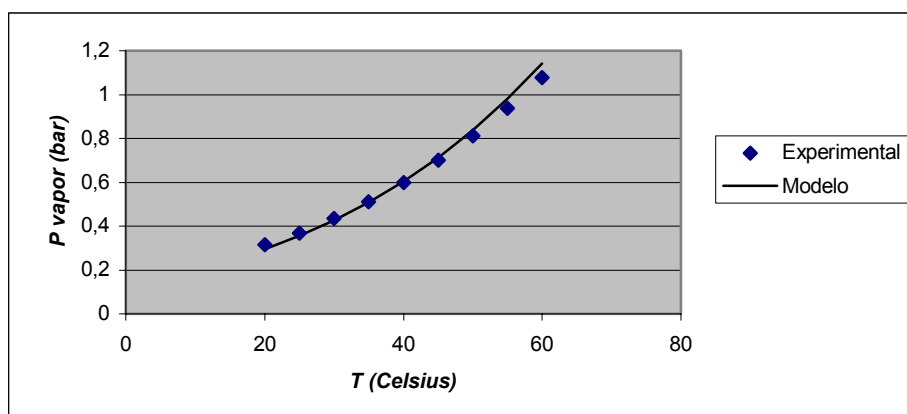


Figura 6 – Valores da pressão de vapor da gasolina COPENE obtidos experimentalmente e pelo modelo de termodinâmica de misturas contínuas

4. Conclusões

Observando-se os resultados do modelo e experimentais apresentados nas figuras 5 e 6, chega-se à conclusão de que, apesar da grande complexidade da composição química, foi possível se obter um modelo, baseado na termodinâmica de misturas contínuas, capaz de, conhecendo-se apenas a curva de destilação das amostras de gasolina, fornecer boas estimativas para a pressão de vapor dentro da faixa de 20°C a 60°C de temperatura. Vale ressaltar, ainda, que, na construção do modelo preditivo da pressão de vapor foi considerada existência de um comportamento ideal da mistura dos hidrocarbonetos, o que simplifica consideravelmente a abordagem usada.

5. Referências

- BOWMAN, J. R. Interrelation between distillation curves. *Ind. Eng. Chem.*, v.43, p. 2622-2624, 1951.
- BRIANO, J.G. , GLANDT, E.D. Molecular thermodynamics of continuous mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.14, p. 91-102, 1983.
- PRAUSNITZ, J.M., COTTERMAN, R.L. Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.24, p.434-443, 1985.
- RIAZI, M.R. Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Ind. Eng. Chem.Res.*, v.28, p.1731-1735, 1989.
- VAKILI-NEZHAAD, G.R., MODARESS, H., MANSOORI, G.A. Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions. *Chemical Engineering and Processing*, v. 40, p.431-435, 2001.

