



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

EFEITO DE ADITIVOS OXIGENADOS NA PRESSÃO DE VAPOR DE GASOLINAS

Maria Janete Fechine Cruz, Florival R. de Carvalho, Luiz Stragevitch

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof.
Artur de Sá, S/N – Cidade Universitária – Recife-PE, E-mail: Luiz@ufpe.br

Resumo – Várias propriedades devem ser consideradas para a produção de combustíveis. Uma das propriedades físicas mais importantes da gasolina é a pressão de vapor. Esta propriedade define a volatilidade da gasolina, sendo um fator importante para o bom desempenho do motor. Compostos oxigenados são adicionados à gasolina para aumentar sua octanagem, os quais também promovem a redução da emissão de gases poluentes. Entretanto, estes compostos afetam outras propriedades da gasolina, como a pressão de vapor, sendo, portanto, importante conhecer este efeito. Neste trabalho, a pressão de vapor de uma gasolina aditivada com etanol foi medida em função do teor de oxigenado e da temperatura. Foi considerada toda a faixa de concentração do etanol, de 0 a 100%. Este combustível, de qualquer proporção de gasolina e etanol, é conhecido como flex fuel. Com base no equilíbrio líquido-vapor foi proposta uma metodologia para a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol. Foram empregados os dados experimentais de pressão de vapor medidos para a estimar os parâmetros do modelo de coeficientes de atividade NRTL. A mistura gasolina/etanol foi considerada como pseudobinária e a predição foi satisfatória, obtendo-se um desvio médio de 0,71 kPa para as pressões de vapor calculadas.

Palavras-Chave: gasolina; flex fuel; pressão de vapor; volatilidade; etanol

Abstract – Several properties are considered for the production of fuels. One of the most important physical properties of gasoline is its vapour pressure. This property defines the volatility, an important factor for a good motor performance. Oxygenates are added to the gasoline to improve its antiknock characteristics, also promoting the reduction of emissions. However, these additives may have a strong effect on other properties of the fuel, such as vapour pressure. Therefore, it is important to know the effect of oxygenated additives on the gasoline. In this work, vapour pressure data of a gasoline, blended with ethanol, were measured as a function of the oxygenated content and temperature. The whole concentration range of ethanol, from 0 to 100%, was considered in the measurements. A fuel with any ratio of gasoline and ethanol is known as flex fuel. A methodology for the prediction of the vapour pressure of gasoline/ethanol mixtures was proposed, based on a vapour-liquid equilibrium approach. The experimental vapour pressure data were used in the regression of the parameters of the NRTL activity coefficients model, considering the gasoline/ethanol blend as a pseudo binary mixture. Prediction of the vapour pressure was satisfactory with an overall absolute deviation of 0.71 kPa.

Keywords: gasoline, flex fuel, vapour pressure, volatility, ethanol

1. Introdução

A questão da qualidade dos combustíveis atinge direta ou indiretamente toda a população e, a cada ano, a demanda por combustíveis cresce, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de novas tecnologias visando sua melhoria, especialmente para atender aplicações específicas, novas tecnologias de motores, e exigências ambientais. As especificações da gasolina automotiva própria para o consumo devem satisfazer critérios de várias propriedades, conforme estabelecido pelos regulamentos técnicos da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Entre as diversas propriedades, uma das mais importantes é a pressão de vapor, pois, esta estabelece a volatilidade da gasolina que tem papel fundamental no bom funcionamento de um motor, desde a partida a frio até as exigências de alta rotação e carga a quente.

Os compostos oxigenados são usados como aditivos para elevar a octanagem da gasolina automotiva comercializada no Brasil. Esses compostos substituem outros que são ambientalmente mais nocivos, como é o caso do chumbo tetraetila. Graças a isso, o chumbo tetraetila não é mais usado no Brasil há vários anos. Indiretamente, os compostos oxigenados também promovem a redução na emissão de monóxido de carbono e NOx, fator importante para a melhoria da qualidade do ar nos grandes centros urbanos. No Brasil, o oxigenado adicionado à gasolina é o etanol anidro, usado em teores que variam de 20% a 25%, dependendo dos períodos de safra e entressafra da cana-de-açúcar, principal matéria-prima usada em sua produção. Existem várias vantagens de se usar o etanol no Brasil, algumas são: o país é um grande produtor de etanol, não sendo necessário importar; é produzido de uma fonte renovável; contribui menos para o efeito estufa; é responsável pela geração de muitos empregos em vários Estados.

Apesar das muitas vantagens de aditivação da gasolina comercializada com etanol, o consumidor, e a economia como um todo, periodicamente sofrem uma série de impactos negativos por essa razão, provocados pelo aumento do preço do açúcar no mercado externo, por quebras na safra de cana-de-açúcar, por fraudes envolvendo os incentivos governamentais para a produção do álcool, pela elevação freqüente dos preços, entre outros. Se o preço do açúcar no mercado externo for favorável, a produção do álcool é reduzida em favor da produção de açúcar, pois, ambos são produzidos a partir da mesma matéria-prima e na mesma usina. Com isso, a oferta de álcool diminui e ocorre o risco de desabastecimento. As quebras nas safras e os períodos de entressafra também contribuem para isso. Para contornar, o Governo Federal reduz o teor de etanol na gasolina e pode também recorrer à importação do produto. No final, o custo é sempre repassado ao consumidor.

Grande parte desses problemas seria mitigada com uma solução que já vem sendo desenvolvida por algumas montadoras. São motores capazes de operar com quaisquer proporções de etanol e gasolina, o flex fuel. Com isso, o consumidor poderia escolher em usar mais etanol ou mais gasolina, dependendo das condições da oferta de etanol. Pouco ainda se conhece sobre as propriedades do flex fuel. Com este trabalho pretende-se contribuir para uma melhor compreensão de suas características.

2. Materiais e Métodos

Nesta seção é apresentada a metodologia para a medição de dados de pressão de vapor de uma gasolina petroquímica aditivada com etanol anidro, cobrindo toda a faixa do flex fuel. A pressão de vapor pode ser medida por vários métodos, sendo que os mais recentemente normalizados são os métodos ASTM D 5191 e ASTM D 6378. Todos esses métodos demandam tempo, equipamentos sofisticados e de manutenção dispendiosa, pessoal técnico especializado, e, portanto, altos custos. Esses fatores limitam o desenvolvimento tecnológico de combustíveis para atender às exigências do mercado. Portanto, em vez de medições experimentais exaustivas, seria desejável dispor de ferramentas para prever a pressão de vapor de gasolinas com aditivos oxigenados. Essas ferramentas podem ser desenvolvidas com base na termodinâmica aplicada, apresentando-se como uma alternativa rápida e de baixo custo. Portanto, nesta seção também é apresentada uma metodologia para predição de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol, com base nos dados experimentais medidos e em uma abordagem do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

2.1. Aditivação da Gasolina A com Etanol

A gasolina tipo A utilizada neste trabalho foi coletada no porto de Suape, no município do Cabo de Santo Agostinho em Pernambuco, nas dependências da empresa Tequimar (Terminal Químico de Aratu), a qual estoca gasolina proveniente da Braskem. A coleta foi realizada diretamente na boca de visita localizada no teto do tanque de armazenagem, sendo utilizado para isso um coletor de amostra corrida, segundo a norma ASTM D 4057. As amostras coletadas, de uma mesma gasolina petroquímica, foram imediatamente transferidas para frascos de vidro âmbar de 1 litro, os quais foram então lacrados com batoque de polietileno de baixa densidade, tampa de polietileno de alta densidade, e finalmente com fita adesiva, para impedir ao máximo que houvesse perda por evaporação das frações mais leves da gasolina. As amostras coletadas, totalizando 50 litros, foram acondicionadas em caixas térmicas previamente carregadas com gelo seco para manter uma temperatura baixa durante o transporte. No laboratório, os frascos de gasolina foram transferidos para a uma geladeira industrial, onde foram mantidos a uma temperatura média de 12°C.

O etanol anidro usado para aditar a gasolina A foi de grau p.a., suprido pela Merck, com pureza mínima de 99,8%.

As amostras de gasolina A, o etanol anidro e frascos vazios de vidro âmbar para preparação das amostras de gasolina aditivada foram acondicionados em um freezer a uma temperatura de 0°C antes de serem usados, com o objetivo de minimizar as perdas de frações leves durante a preparação da gasolina aditivada. As amostras de gasolina aditivada foram preparadas gravimetricamente com o auxílio de uma balança de precisão PB3002-S, da marca Mettler Toledo. A transferência da gasolina tipo A do frasco de coleta para o frasco de preparação foi feita em circuito fechado com o dispensador dispensette organic de 50 mL, marca Brand. Foram preparadas três amostras estoque para cada um dos seguintes teores de etanol (% vol): 5 a 95%, em intervalos de 5%. Depois de preparadas as amostras, os frascos foram imediatamente vedados e mantidos resfriados a 0°C até o momento da medição da pressão de vapor. Essas análises foram efetuadas em até dois dias após a preparação, no máximo.

2.2. Medição da Pressão de Vapor da Gasolina

A pressão de vapor foi medida neste trabalho com base na norma mais recente, a ASTM D 6378. Nas análises de pressão de vapor foram utilizadas as misturas de gasolina e etanol preparadas conforme descrito na seção 2.1. Antes das análises, as misturas foram transferidas para frascos menores de 50 mL para que fosse possível a medição da pressão de vapor em várias temperaturas, para cada teor de etanol. Foram escolhidas temperaturas de 20 a 80°C, em intervalos de 10°C, incluindo também a temperatura de 37,8°C em que é medida a pressão de vapor Reid. Portanto, a pressão de vapor foi medida em função do teor de oxigenado e da temperatura.

O equipamento utilizado na medição da pressão de vapor foi o MINIVAP VPSH, marca Grabner Instruments. Este equipamento permite a determinação da pressão de vapor de líquidos com baixa viscosidade, em uma faixa de temperatura de 0 a 100°C, sendo que a pressão pode ser medida até 1 MPa. O instrumento executa a medida semi-automaticamente com cerca de 10 mL de amostra. O princípio de funcionamento baseia-se no cumprimento rigoroso da norma ASTM D 6378. A pressão de vapor em cada concentração de etanol e em cada temperatura foi repetida pelo menos três vezes para cada amostra estoque de cada teor de etanol, sendo que o valor final usado foi a média entre todas as medidas efetuadas. Qualquer análise que apresentou um desvio maior do que 1,5 kPa foi descartada. No total, incluindo as repetições, foram realizadas mais de 1000 análises de pressão de vapor.

2.3. Predição da Pressão de Vapor de Gasolinas

Os dados medidos neste trabalho foram aplicados no desenvolvimento de uma metodologia para prever dados de pressão de vapor com o objetivo de reduzir o esforço experimental em futuras medições. Para tanto, foram empregadas as ferramentas do equilíbrio de fases, considerando-se o equilíbrio líquido-vapor (ELV). O ponto de partida para os cálculos do equilíbrio líquido-vapor é o critério de equilíbrio que se baseia na igualdade da fugacidade nas fases líquida e vapor (Prausnitz et al., 1986)

$$f_i^V = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, N_C \quad (1)$$

em que f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor, f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida, e N_C é o número de componentes na mistura. Para a aplicação prática deste critério de equilíbrio são necessários modelos para expressar as fugacidades. Para sistemas fortemente não ideais e em pressões baixas, como neste caso, o método preferido emprega uma equação de estado para a fase vapor e um modelo de coeficientes de atividade para a fase líquida. Entretanto, em pressões baixas e se os componentes da mistura não apresentarem associação na fase vapor, a mistura gasosa pode ser considerada ideal. Em pressões baixas, o fator de Poynting também pode ser considerado igual a um. Portanto, a Equação 1 reduz-se a (Prausnitz et al., 1986)

$$P y_i = x_i g_i P_i^{\text{vap}}, \quad i = 1, 2, \dots, N_C \quad (2)$$

em que P é a pressão total, y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, g_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, e P_i^{vap} é a pressão de saturação do componente i puro.

A Equação 2 deve ser escrita para cada componente da mistura. Como a gasolina contém centenas de componentes, essa abordagem se torna inviável para cálculos práticos de engenharia. Portanto, as misturas de gasolina e etanol foram consideradas como misturas pseudobinárias, sendo o etanol o componente 1 e a gasolina A o componente 2. De acordo com a Equação 2, é necessário calcular a pressão de saturação e o coeficiente de atividade de cada componente. Neste trabalho, para a pressão de saturação foi empregada a correlação DIPPR (Daubert e Danner, 1985),

$$\ln P^{\text{vap}} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (3)$$

em que T é a temperatura, e as constantes A , B , C , D e E devem ser ajustadas aos dados experimentais de pressão de vapor do etanol puro e da gasolina A. Para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida utilizou-se o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968).

Os parâmetros binários de interação intermolecular do modelo NRTL foram ajustados aos dados de pressão de vapor, convertidas para pressão absoluta segundo a ASTM D 6378. O procedimento de ajuste de Stragevitch e d'Ávila (1997) foi usado. Através deste procedimento, a seguinte função objetivo foi minimizada,

$$F(t) = \sum_{k=1}^d \sum_{j=1}^{N_k} \left(\frac{P_{jk}(t) - P_{jk}^m}{s_{p_{jk}}} \right)^2 \quad (4)$$

em que t é o vetor de parâmetros para ser otimizado, d é número de conjuntos de dados, N_k é número de pontos experimentais de cada conjunto k , $P(t)$ é a pressão calculada, P^m é a pressão medida, e s_p é o desvio padrão observado na pressão medida. Para o equipamento empregado, este valor é 1,5 kPa.

3. Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os dados de pressão de vapor medidos experimentalmente para as misturas de gasolina e etanol em toda faixa de concentração do flex fuel, os quais são empregados para avaliar o efeito do teor de oxigenado sobre a gasolina. Também são apresentados os resultados da predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol, de acordo com a metodologia apresentada na subseção 2.3. Este método de predição, entretanto, é válido somente para a gasolina petroquímica empregada neste trabalho.

Na Figura 1 os dados de pressão de vapor medidos neste trabalho são comparados com os dados obtidos por Pumphrey et al. (2000), na temperatura de 37,8°C, a qual é a temperatura da pressão de vapor Reid. Como pode ser observado, o comportamento das duas curvas é o mesmo. Pumphrey et al. (2000) obtiveram valores mais elevados da pressão de vapor pelo fato das gasolinas tipo A utilizadas serem de composição diferente.

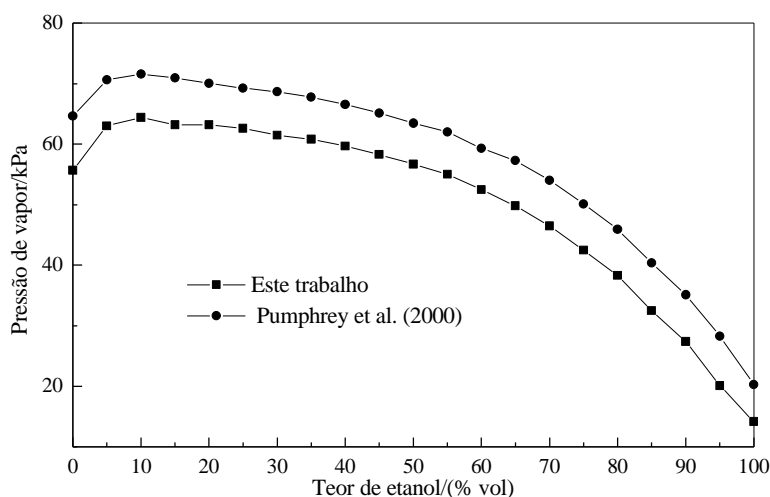


Figura 1. Comparação dos dados medidos com a literatura na temperatura de 37,8°C.

Os dados de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol medidos em função do teor de oxigenado e da temperatura são apresentados na Figura 2. Na Figura 3 pode ser observado simultaneamente o efeito do teor de etanol e da temperatura. As análises de pressão de vapor foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 6378, conforme descrito na subseção 2.2. Analisando separadamente cada curva da Figura 2, em relação ao aumento de temperatura, este efeito é marcadamente mais pronunciado à medida que aumenta o teor de oxigenado na mistura. Por exemplo, para a gasolina A, a pressão de vapor aumentou 5,7 vezes da temperatura de 20°C para 80°C; para a mistura com 50% de etanol, esse aumento foi de 7,3 vezes; e para o etanol puro a pressão de vapor aumentou 21,7 vezes no mesmo intervalo de temperatura.

Em relação ao teor de etanol na mistura, pode ser observado um ligeiro aumento da pressão de vapor para pequenos percentuais de oxigenado, até 10% de etanol em volume. Para teores de etanol mais elevados a pressão de vapor diminuiu gradativamente. Para pequenas quantidades de etanol adicionadas à gasolina A, todas as moléculas de etanol estão rodeadas de hidrocarbonetos. O etanol promove a quebra das ligações intermoleculares dos hidrocarbonetos, facilitando assim sua evaporação, sendo observado o aumento da pressão. Para teores maiores de etanol, existem moléculas suficientes do oxigenado para interagirem entre si. Devido sua polaridade maior, essas interações são mais fortes do que as interações entre hidrocarbonetos, havendo, portanto, uma redução na pressão de vapor.

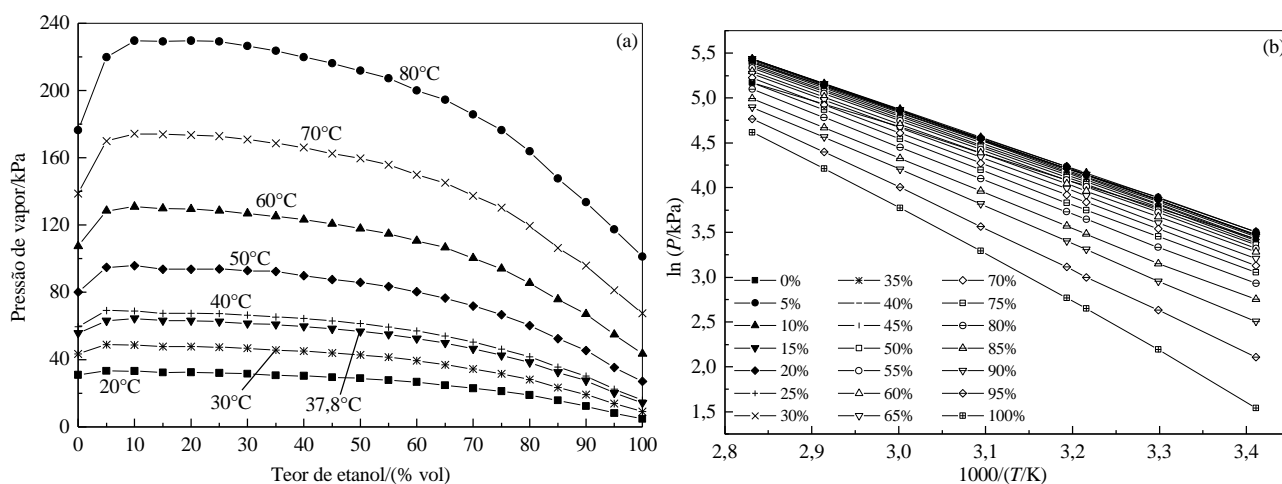


Figura 2. (a) Efeito do teor de etanol e (b) efeito da temperatura na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol.

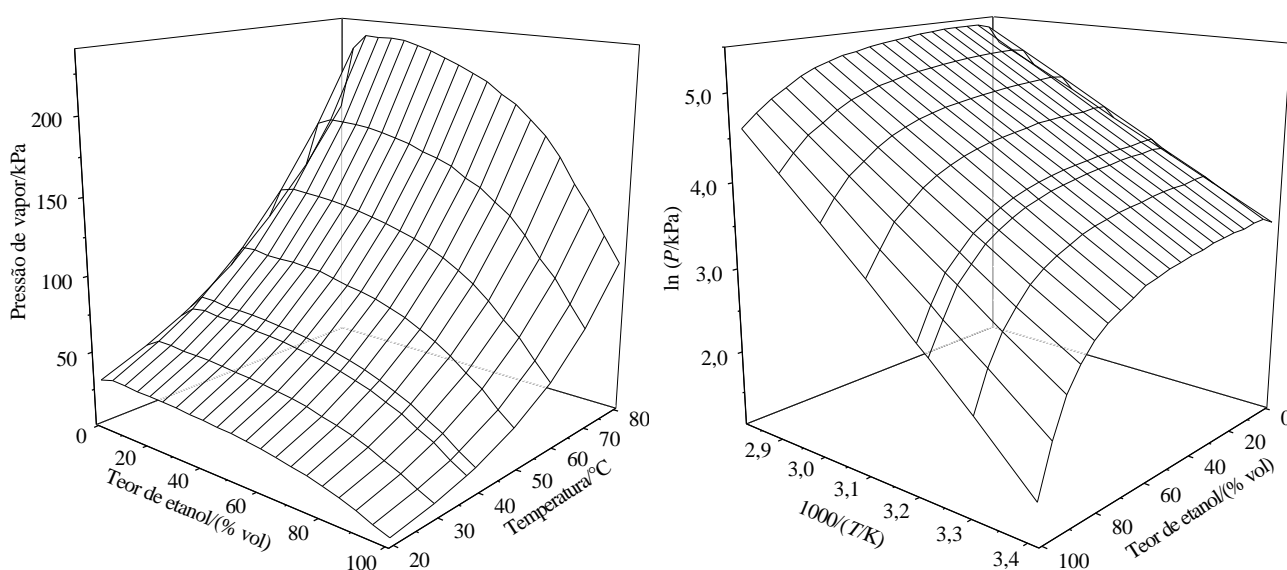


Figura 3. Efeito do teor de etanol e da temperatura na pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol.

Para a predição da pressão de vapor foi utilizada a metodologia descrita na subseção 2.3. As constantes da correlação DIPPR e os parâmetros do modelo NRTL estimados são apresentados na Tabela 1. As constantes da equação DIPPR foram ajustadas aos dados experimentais de pressão de vapor do etanol puro e da gasolina A, medidos neste trabalho, empregando a mesma metodologia usada na regressão dos dados de pressão de vapor da mistura. No caso dos dados de pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol, para que fosse possível a correlação simultânea em todas as temperaturas, os parâmetros do modelo NRTL foram considerados dependentes da temperatura.

Tabela 1. Parâmetros estimados da correlação DIPPR e do modelo NRTL para a mistura etanol (1)/gasolina (2).

Componente	Constantes da equação DIPPR*					Parâmetros do modelo NRTL**
	A	B	C	D	E	$A_{12} = 41,440 + 0,78829T$
Etanol (1)	62,2680	-6748,23	-5,39014	-	-	$A_{21} = 336,88 + 1,1059T$
Gasolina A (2)	36,7035	-3753,68	-2,38407	-	-	$a_{12} = 0,15 + 9,0 \times 10^{-4}T$

* Constantes para P^{vap} em Pa e T em K; ** T em K.

As pressões de vapor preditas são comparadas com os dados experimentais na Figura 4(a). Como pode ser observado, a predição da pressão de vapor das misturas de gasolina e etanol foi satisfatória. O desvio médio absoluto, incluindo as pressões de vapor medidas em todas as temperaturas e em todos os teores de etanol, foi de 0,71 kPa. Este valor está bem abaixo do desvio padrão experimental considerado de 1,5 kPa. Os desvios são apresentados na Figura 4(b), onde não são mostrados os desvios obtidos na temperatura de 80°C. Nesta temperatura, alguns desvios obtidos foram maiores do que 1,5 kPa, obtendo-se um valor médio de 1,68 kPa. Este resultado deve-se provavelmente ao fato da dependência linear com a temperatura dos parâmetros NRTL não ser suficiente para este grande intervalo de temperatura de 20 a 80°C.

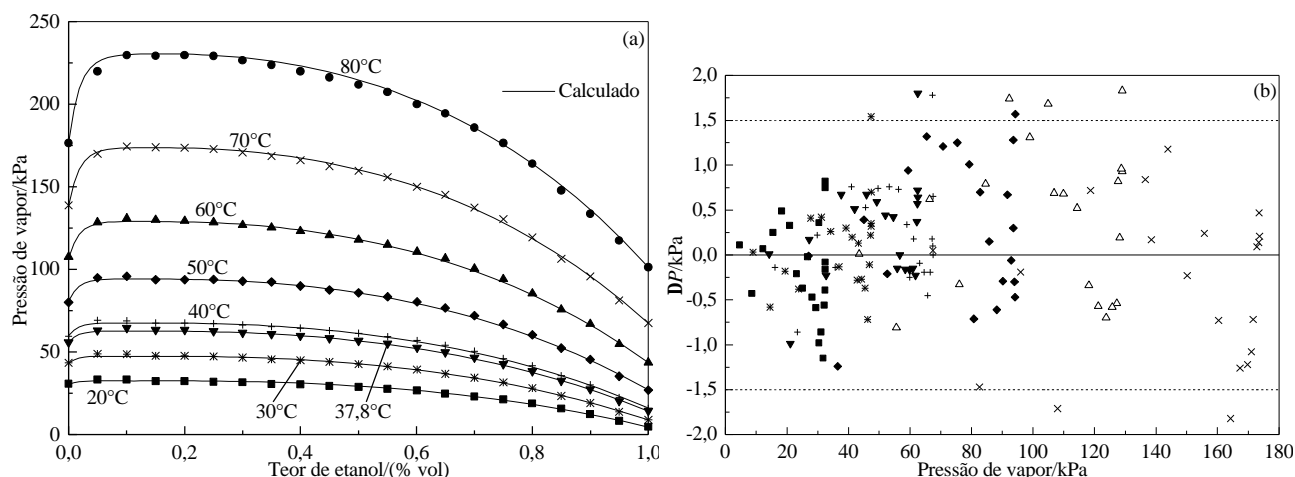


Figura 4. (a) Pressões de vapor previstas e (b) desvios entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor.

4. Conclusões

Os dados de pressão de vapor medidos neste trabalho mostram que a adição de etanol à gasolina afeta significativamente sua volatilidade. A pressão de vapor em geral aumenta na faixa entre 0 e 10% de etanol, após o que diminui gradativamente com o aumento do teor de etanol na mistura. O efeito da temperatura também se torna mais pronunciado à medida que aumenta o teor do oxigenado. Um motor operando com um flex fuel com altos teores de etanol, pelo fato da pressão de vapor ser menor quando a concentração de etanol é elevada, pode apresentar dificuldades na partida, podendo ser necessário um sistema auxiliar com gasolina para isso.

A predição da pressão de vapor utilizando a abordagem do ELV foi satisfatória considerando a mistura como pseudobinária. Obteve-se um desvio médio absoluto de 0,71 kPa, significativamente abaixo do desvio padrão experimental de 1,5 kPa. Para correlacionar todas as temperaturas simultaneamente, entretanto, foi necessário considerar os parâmetros de interação intermolecular do modelo NRTL dependentes da temperatura.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo suporte financeiro concedido, e à Braskem e à Tequimar (Terminal Químico de Aratu S.A.) pela concessão das amostras de gasolina A. A autora M.J.F.C. também agradece à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa recebida.

6. Referências

- ASTM D 4057. Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products, *Annual Book of ASTM Standards*, v. 05.02, p. 715-732, 2001.
- ASTM D 5191. Standard test method for vapor pressure of petroleum products (mini method), *Annual Book of ASTM Standards*, v. 05.03, p. 200-204, 2001.
- ASTM D 6378. Standard test method for determination of vapor pressure (VPx) of petroleum products, hydrocarbons, and hydrocarbon-oxygenate mixtures (triple expansion method), *Annual Book of ASTM Standards*, v. 05.04, p. 619-624, 2001.
- DAUBERT, T. E., DANNER, R. P. *Data compilation tables of properties of pure compounds*. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. M., AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice Hall, New Jersey, 1986.
- PUMPHREY, J. A., BRAND, J. I., SCHELLER, W. A. Vapour pressure measurements and prediction for alcohol-gasoline blends. *Fuel*, v. 79, p. 1405-1411, 2000.
- RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.
- STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S.G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 14, n. 1, p. 41-52, 1997.