

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AValiação de Regras de Mistura para Viscosidade e Massa Específica de Dois Sistemas Representativos de Frações de Petróleo em Condições de Reservatório

Josinira A. Amorim¹, Osvaldo C. Filho¹, Krishnaswamy Rajagopal², Márcio L.L. Paredes³

¹ Departamento de Engenharia Química / PPGEQ / UFRN Campus Universitário, 3000.
CEP 59072-970; nirinha@eq.ufrn.br ; osvaldo@eq.ufrn.br

² DEQ / Escola de Química / UFRJ - Ilha do Fundão, CT, I-122. CEP 21949-900;
raja@eq.ufrj.br

³ PPG-EQ / Instituto de Química / UERJ - Campus Maracanã, PHLC, 411. CEP 20550-900;
paredes@uerj.br

Resumo – A modelagem de propriedades de mistura de sistemas representativos de frações de petróleo foi realizada através da utilização de regras de misturas para viscosidade cinemática e massa específica de dois sistemas (ternário e quinário) compostos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com composição fixa, em diferentes temperaturas e pressões, incluindo condições típicas de reservatórios de petróleo. As regras de mistura avaliadas foram aditividade molar e volumétrica para a viscosidade, aditividade molar para o logaritmo da viscosidade e solução ideal segundo a teoria de Eyring, a partir da qual podem-se obter informações adicionais como energia de Gibbs, volume e entropia de excesso viscoso. Para a massa específica, foi utilizada a hipótese de solução ideal, ou seja, volume de excesso nulo. Os melhores resultados para viscosidade cinemática, independente do sistema e das condições estudadas, foram obtidos com a regra de mistura baseada na teoria de Eyring. Para a massa específica os resultados foram muito bons para os dois sistemas estudados, em todas as temperaturas e pressões.

Palavras-Chave: modelagem, viscosidade, alta pressão, hidrocarbonetos, regra de mistura.

Abstract – The modeling of mixture properties of petroleum fractions representative systems of was carried out using mixing rules for cinematic viscosity and density of two systems (ternary and quinary) composed by paraffins, naphthenes, and aromatics, at fixed composition and several temperatures and pressures, including typical reservoir condition. The evaluated mixing rules were molar and volumetric additivity for viscosity, molar additivity for the logarithm of viscosity, and ideal solution according to the Eyring theory, from which can be obtained additional information, e.g., viscous excess Gibbs energy, volume, and entropy. For the density, the ideal solution hypothesis was used, leading to zero excess volume. The best results for cinematic viscosity, for any system at any conditions evaluated, were obtained with the hypothesis of ideal solution from the Eyring theory. For the density, the ideal solution results were very good for the two system evaluated, at all temperatures and pressures.

Keywords: modeling, viscosity, high pressure, hydrocarbons, mixing rules.

1. Introdução

Cada vez mais a indústria petroquímica busca aprofundar o conhecimento sobre a relação entre a composição de frações de petróleo e suas propriedades físico-químicas, buscando prever o comportamento dessas frações em processos químicos através da caracterização físico-química de suas amostras. Esse aprofundamento é devido à necessidade de se dispor de modelos capazes de estimar adequadamente a composição química de frações pesadas, possibilitando a obtenção de previsões satisfatórias quando utilizados simuladores de processos de refino. Como exemplo da importância e necessidade de caracterização, tem-se que processos químicos, como o hidrocrackeamento catalítico, ou físicos, como a desasfaltação a propano e a desaromatização, têm sua rentabilidade vinculada à natureza da carga (Farah, 2001). Outra questão importante citada por Farah (2001) é que quase todos os derivados do petróleo (combustíveis e lubrificantes), com exceção do GLP e da gasolina, utilizam a viscosidade como um parâmetro de qualidade.

O uso de propriedades físico-químicas para a caracterização de frações de petróleo permite a utilização de métodos rápidos, baratos, precisos e que necessitam de equipamentos bastante simples, o que torna viável sua aplicação em refinarias e campos de produção de petróleo. Nesse sentido, esse trabalho buscou estudar a modelagem de propriedades de misturas de hidrocarbonetos representativos de frações de petróleo, através da utilização de regras de misturas visando prever a viscosidade e a massa específica de misturas em várias temperaturas e pressões.

O sistema estudado foi o de Boned et al (2003). Foram escolhidos dois sistemas representativos de frações pesadas de petróleo com composições fixas para parafínicos, naftênicos e aromáticos. O sistema ternário é composto por n-tridecano (parafínico), heptilciclohexano (naftênico) e heptilbenzeno (aromático) com frações molares de 0.3940, 0.3485 e 0.2575, respectivamente. Para o sistema quaternário os componentes foram n-tridecano, 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (parafínicos), heptilciclohexano (naftênico), heptilbenzeno e 1-metilnaftaleno (aromáticos) com frações molares de 0.1994, 0.1623, 0.3527, 0.1564 e 0.1292, respectivamente.

Os dados experimentais de massa específica e viscosidade dinâmica envolvendo os componentes puros são encontrados nos trabalhos de Dauge et al (2001) para o tridecano e 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, Baylaucq et al (2002) para o heptilbenzeno e heptilciclohexano e Canet et al (2001) para o 1-metilnaftaleno.

2. Regras de misturas clássicas

O cálculo de viscosidade e massa específica de soluções pode ser feito a partir de regras de misturas, que são utilizadas para prever propriedades de misturas a partir de propriedades de componentes puros. Uma abordagem interessante para frações de petróleo é tratar a mistura como uma solução ideal. Dessa forma, para o volume molar (V), adotando o volume de excesso como nulo, pode-se utilizar a regra de mistura $V = \sum_i x_i V_i$ (sendo x a fração molar), o que equivale, após rearranjo, a estimar $\rho = \sum_i \phi_i \rho_i$ (sendo ϕ a fração volumétrica). Uma forma equivalente dessa proposta é apresentada na Equação 1. Já para a viscosidade, não é trivial propor uma regra de mistura que apresente a mesma eficiência e a mesma simplicidade da proposta anterior. A teoria de Eyring (Farah, 2001) apresenta uma regra de mistura logarítmica para a viscosidade de soluções ideais. Assim, nesse trabalho foram estudadas regras de misturas análogas às citadas, ou seja, aditividade molar para a viscosidade (Equação 2), aditividade molar para o logaritmo da viscosidade (Equação 3), aditividade volumétrica para a viscosidade (Equação 4) e solução ideal segundo a teoria de Eyring (Equação 5).

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_j x_j \frac{M_j}{\rho_j}} \quad (1)$$

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \quad (2)$$

$$\ln(\eta) = \sum_i x_i \ln(\eta_i) \quad (3)$$

$$\eta = \sum_i \phi_i \eta_i \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{\eta M}{\rho}\right) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{\rho_i}\right) \quad (5)$$

onde: M_i é a massa molecular (g/mol), ρ_i é a massa específica (g/cm³), M_i/ρ_i é o volume molar (cm³/mol), η_i é a viscosidade dinâmica (mPa s), x_i é a fração molar do componente i e ϕ_i é a fração volumétrica do componente i .

3. Resultados e discussão

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as previsões obtidas com as regras de mistura para viscosidade dinâmica e massa específica estudadas nesse trabalho e os dados experimentais de Boned et al. (2003) para o sistema ternário em várias pressões, nas temperaturas de 293.15 e 333.15 K.

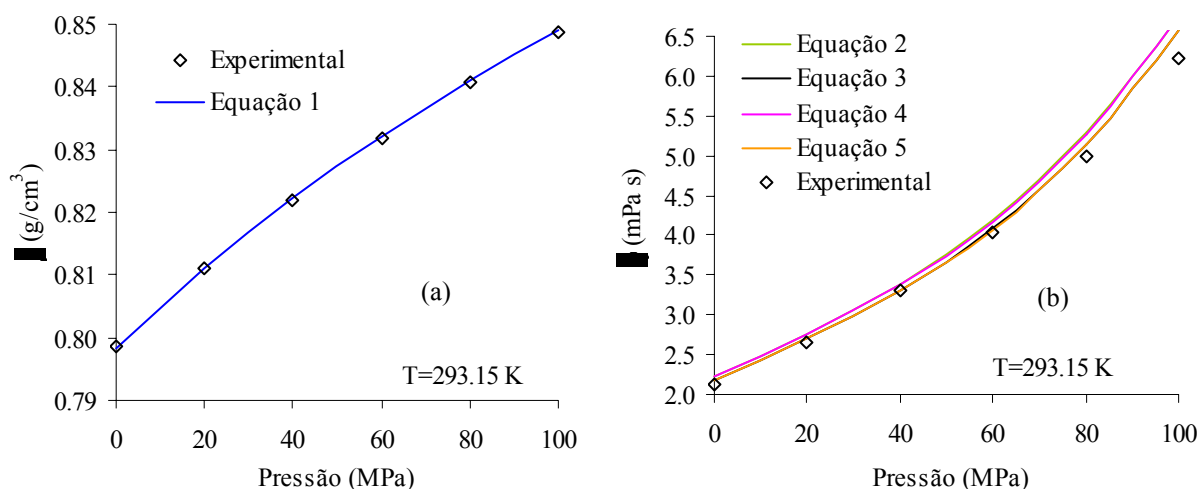


Figura 1 – Dados experimentais (Boned et al., 2003) e valores preditos pelas Equações 1 a 5 para o sistema ternário a 293.15 K. (a) ρ . (b) η .

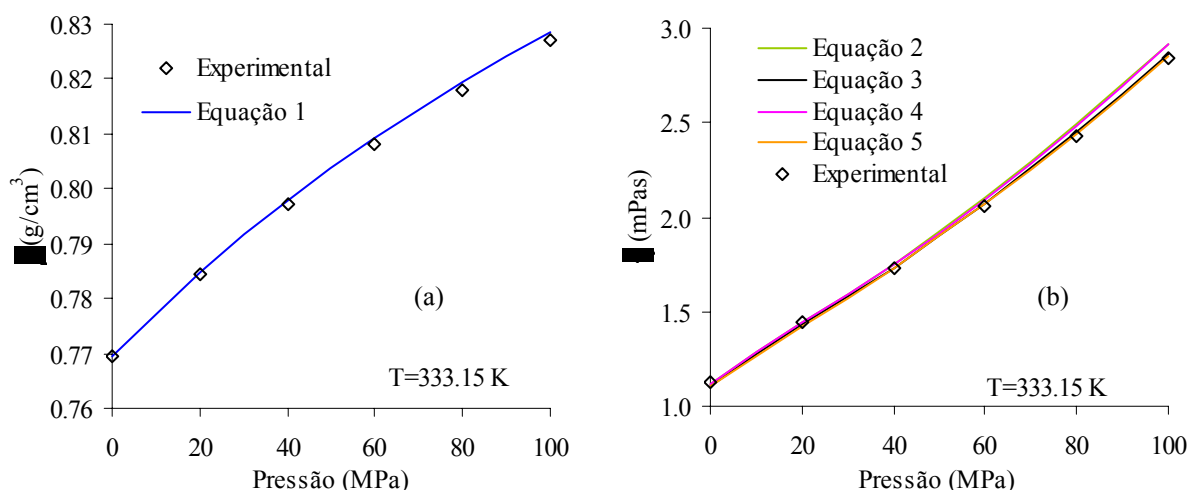


Figura 2 – Dados experimentais (Boned et al., 2003) e valores preditos pelas Equações 1 a 5 para o sistema ternário a 333.15 K. (a) ρ . (b) η .

Os desvios médios quadráticos entre os dados experimentais para as temperaturas de 293.15 a 353.15 K (com incremento de 10 K) e as regras de misturas são apresentados na Tabela 1. Pode-se verificar que os resultados obtidos para a viscosidade dinâmica com as equações 3 e 5 foram os melhores no cômputo geral, apesar dos resultados terem sido razoavelmente próximos. Para a massa específica, a regra de mistura apresentou muito bom desempenho em todas as temperaturas e pressões estudadas.

Tabela 1. Desvio médio quadrático entre as previsões das Equações 1 a 5 e os dados experimentais da literatura (Boned et al., 2003)

Mistura	Massa específica Equação 1	Viscosidade			
		Equação 2	Equação 3	Equação 4	Equação 5
Ternária	8.16E-04	1.18E-01	6.71E-02	1.12E-01	6.46E-02
Quinária	4.03E-03	4.82E+00	2.83E+00	5.88E+00	2.44E+00

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados dados experimentais da literatura e as propriedades preditas com as regras de mistura (Equações 1 a 5) para o sistema quinário em toda a faixa de pressão, nas temperaturas de 293.15 e 333.15 K. Pode-se observar que a regra de mistura apresentada na Equação 5 obteve desempenho superior às demais regras de mistura sendo observado um maior desvio para as pressões mais elevadas, enquanto que a hipótese de volume de excesso nulo mostrou-se inteiramente adequada à descrição do comportamento da massa específica da mistura como função da pressão em diferentes temperaturas.

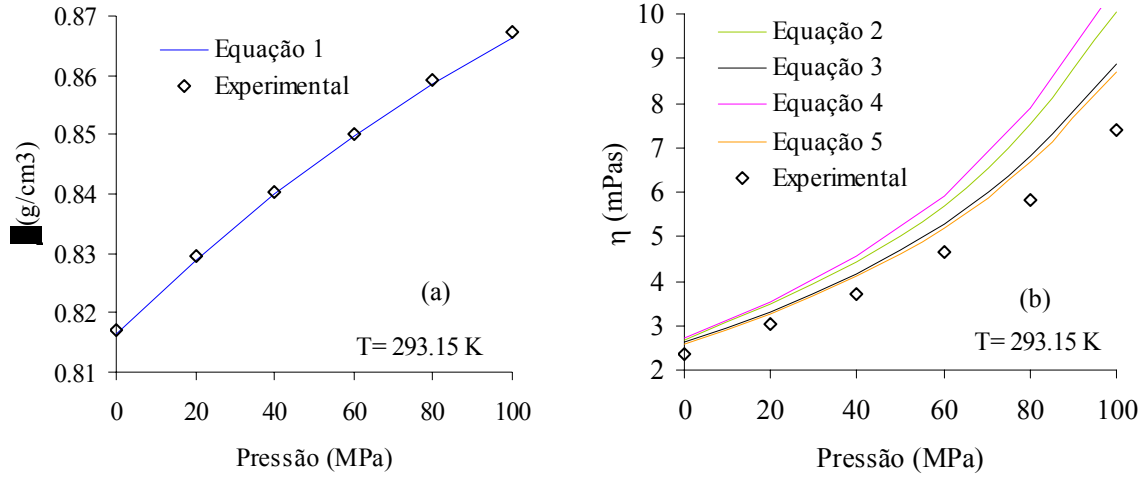


Figura 3 – Dados experimentais (Boned et al., 2003) e valores preditos pelas Equações 1 a 5 para o sistema quinário a 293.15 K. (a) ρ . (b) η .

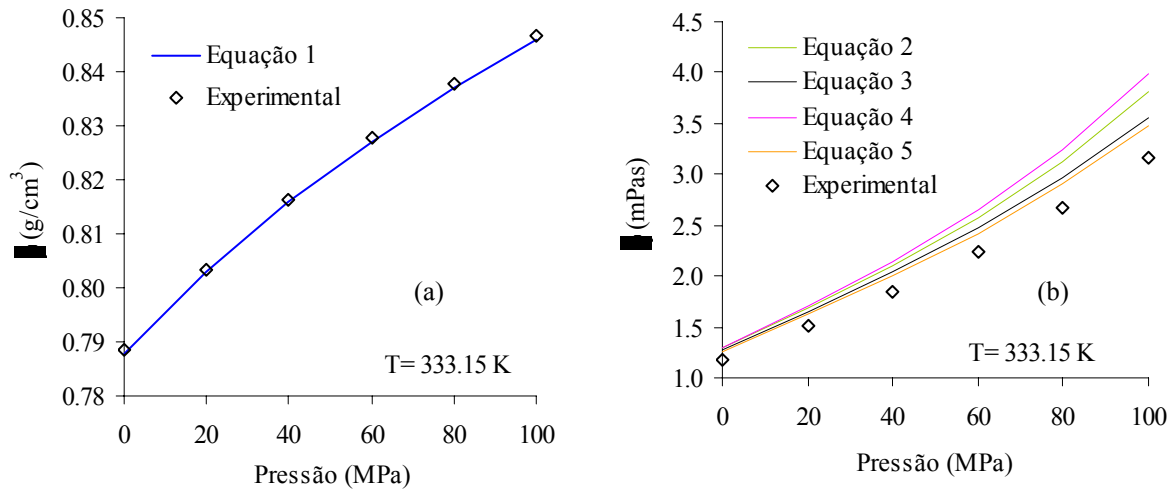


Figura 4 – Dados experimentais (Boned et al., 2003) e valores preditos pelas Equações 1 a 5 para o sistema quinário a 333.15 K. (a) ρ . (b) η .

Uma vez que a teoria de Eyring mostrou-se a mais adequada para representar as propriedades da mistura, ela foi utilizada para interpretar o comportamento da mesma. Segundo essa teoria:

$$G^{E\neq} = \ln\left(\eta \frac{M}{\rho}\right) - \sum_i x_i \ln\left(\eta_i \frac{M_i}{\rho_i}\right) \quad (6)$$

Sabe-se ainda, da termodinâmica, que

$$\left(\frac{\partial G^{E\neq}}{\partial P}\right)_T = V^{E\neq}; \quad \left(\frac{\partial G^{E\neq}}{\partial T}\right)_P = -S^{E\neq} \quad (7)$$

$$G^{E\#} = U^{E\#} + PV^{E\#} - TS^{E\#} \quad (8)$$

onde $G^{E\#}$, $U^{E\#}$, $V^{E\#}$ e $S^{E\#}$ são, respectivamente, a energia de Gibbs, a energia interna, o volume e a entropia de excesso viscoso.

Nas Figuras 5 e 6 é apresentada a energia de Gibbs em excesso viscoso para os sistemas ternário e quinário como função da temperatura e da pressão, podendo-se então obter $V^{E\#}$ e $S^{E\#}$ a partir da derivada de $G^{E\#}$ com pressão ou temperatura, respectivamente. Pode-se observar que na Figura 5(a), para pressões maiores do que cerca de 40 MPa, o $V^{E\#}$ viscoso é praticamente nulo para temperaturas mais elevadas. Para pressões menores que 40 MPa o $V^{E\#}$ é negativo. Na temperatura de 293.15K, para pressões menores do que cerca de 40 MPa, o $V^{E\#}$ é positivo e para pressões maiores, é negativo. Globalmente, observa-se que em pressões mais elevadas o $G^{E\#}$ viscoso é dominado pelo termo $V^{E\#}$ viscoso, para todas as temperaturas, o que é esperado ao analisar-se a Equação 8. A mesma conclusão é obtida ao analisar-se a Figura 6(a).

Nas Figuras 5(b) e 6(b), o comportamento de $G^{E\#}$ como função de temperatura não é observado tão claramente, uma vez que os resultados indicam que a flutuação experimental é muito relevante para esse conjunto de dados. Dessa forma, é razoável supor que informações sobre $S^{E\#}$ só podem ser obtidas com precisão nesse sistema se um controle de temperatura mais rigoroso for utilizado.

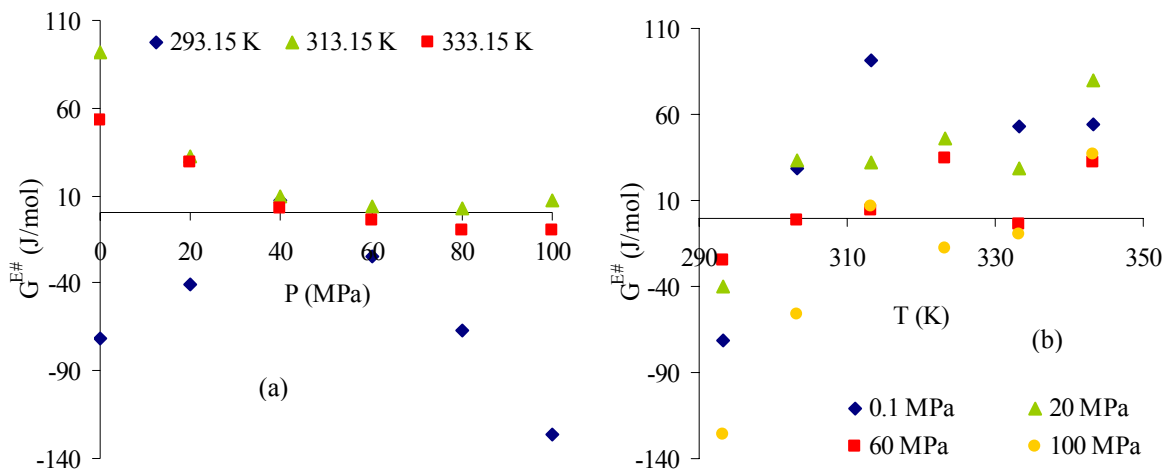


Figura 5 – Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema ternário. (a) com função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) com função da temperatura em diferentes pressões constantes.

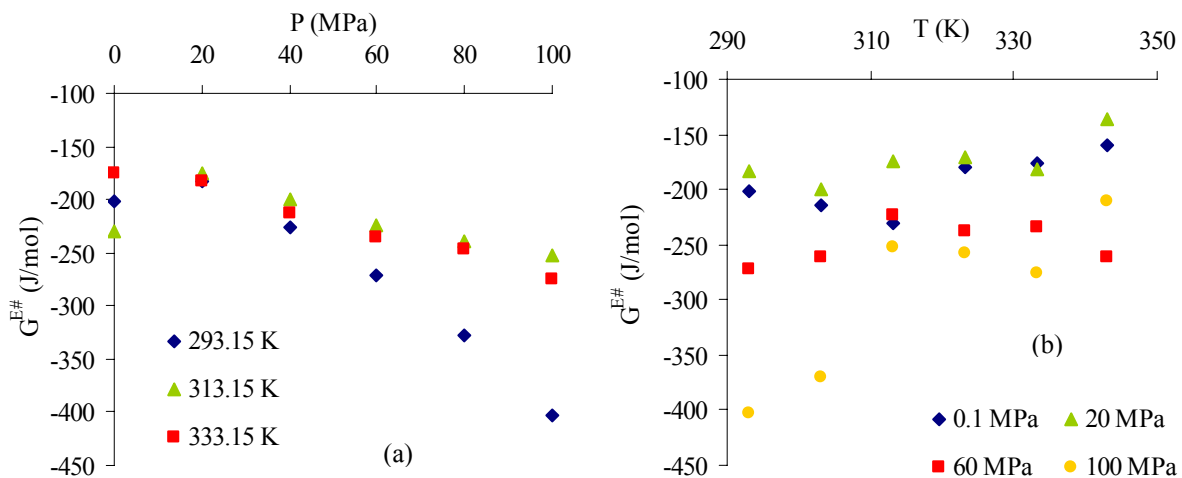


Figura 6 – Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema quinário. (a) com função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) com função da temperatura em diferentes pressões constantes.

Pode-se identificar na Figura 5(b), entretanto, indicativos de que em temperaturas baixas $S^{E\neq}$ é negativo em todas as pressões e em temperaturas mais elevadas, $S^{E\neq}$ aproxima-se de zero. De forma análoga, na Figura 6(b) encontram-se indicativos de que $S^{E\neq}$ é próximo de zero em todas as temperaturas e pressões estudadas, exceto em temperaturas baixas a 100 MPa, onde $S^{E\neq}$ parece ser negativo. Dessa forma, tem-se que em temperaturas altas os resultados indicam que o termo $-TS^{E\neq}$ é próximo de zero. Adicionalmente, em pressões baixas, o termo $PV^{E\neq}$ também é próximo de zero. Logo, em temperaturas mais altas e pressões mais baixas $G^{E\neq} \approx U^{E\neq}$. Ainda em pressões baixas, tem-se que $H^{E\neq} = U^{E\neq} + PV^{E\neq} \approx U^{E\neq}$, logo, $G^{E\neq} \approx H^{E\neq}$, sendo $H^{E\neq}$ a entalpia em excesso viscoso.

Para o sistema ternário, nessas condições, $H^{E\neq}$ é positivo, enquanto que para o sistema quinário, $H^{E\neq}$ é negativo. Esse último resultado apresenta forte indício de que as interações a serem vencidas para o salto no escoamento viscoso são de natureza mais atrativa para o sistema ternário, em relação à solução ideal, e menos atrativa para o sistema quinário, também em relação à solução ideal. Essa conclusão é especialmente confirmada para o sistema ternário, pois nessas condições de temperatura e pressão $V^{E\neq}$ é negativo, indicando interações de natureza mais atrativa do que para o sistema ideal. Para o sistema quinário, o indício é confirmado em 313.15 K, mas não confirmado em 333.15 K. Isso se deve ao fato de que apenas indícios de comportamento foram obtidos para $S^{E\neq}$.

4. Conclusões

Nesse trabalho foram estudadas regras de mistura para a predição de viscosidade e massa específica de sistemas representativos de frações de petróleo (incluindo parafinicos, naftênicos e aromáticos) em diferentes temperaturas e pressões, incluindo condições típicas de reservatórios. A hipótese de solução ideal permitiu que resultados muito bons fossem obtidos para a predição da massa específica da mistura em todas as condições utilizadas. Para a viscosidade, os melhores resultados foram obtidos considerando a solução ideal segundo a teoria de Eyring. Adicionalmente, a análise do desvio da viscosidade da mistura em relação à da solução ideal permite a análise das interações moleculares envolvidas no processo de escoamento, o que pode ser utilizado para a caracterização físico-química de frações de petróleo. Entretanto, para tal é necessária a obtenção de dados experimentais com grande precisão e acurácia, especialmente no que diz respeito ao controle de temperatura do experimento.

5. Agradecimentos

Josinira A. Amorim agradece a bolsa de doutorado ANP/MCT e o suporte financeiro PROCAD/CAPES para o desenvolvimento deste trabalho. Márcio L. L. Paredes agradece a FAPERJ pelo suporte financeiro Processo E-26/150.718/2003. Krishnaswamy Rajagopal agradece ao CNPq/CTPETRO pelo suporte financeiro, “Caracterização físico-química de frações pesadas de petróleo e óleos pesados”, Processo 502156/2003-1 e a bolsa de produtividade do CNPq.

6. Referências

- BAYLAUCQ, A., ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K., DAUGÉ, P., BONED, C. Dynamic Viscosity and Density of Heptylbenzene and Heptylcyclohexane up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 997-1002, 2002.
- BONED, C., ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K., BAYLAUCQ, A., DAUGÉ, P. High-pressure dynamic viscosity and density of two synthetic hydrocarbon mixtures representative of some heavy petroleum distillation cuts. *Fluid Phase Equil.*, v. 212, p. 143-164, 2003.
- CANET, X., DAUGÉ, P., BAYLAUCQ, A., BONED, C., ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K., QUIÑONES-CISNEROS, S.E., STENBY, E.H. Density and Viscosity of the 1-Methylnaphthalene+ 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane System from 293.15 to 353.15 K at Pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.*, v. 22, n. 6, p.1669-1689, 2001.
- DAUGÉ, P., CANET, X., BAYLAUCQ, A., BONED, C. Measurements of the density and viscosity of the tridecane + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane mixtures in the temperature range 293.15 - 353.15 K at pressures up to 100 MPa. *High Temp.-High Press.*, v. 33, p. 213-230, 2001.
- FARAH, M.A. relatório da disciplina propriedades de fluidos de reservatórios. UFRJ/EQ, 2001.