

UMA AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE WON, PEDERSEN E ERICKSON PARA O CÁLCULO DA TIAC

Rodrigues¹, E. A., Ribeiro¹, T. S., Costa¹, G. M. N.

¹ Centro de Estudos em Petróleo e Gás natural (CEPGN) – Universidade Salvador (UNIFACS)
Av. Cardeal da Silva, 132, Federação – CEP: 40220-141 – Salvador – BA – Brasil
Telefone: (71) 3203-2648 – Fax: (71) 3203-2648 – E-mail:
eduardo.rodriques@engqui.unifacs.br, : thiago.ribeiro@engqui.unifacs.br e
gloria.costa@unifacs.br

Um número considerável de óleos contém concentrações significativas de n-alcanos acima de C₂₀. Devido à baixa solubilidade destes compostos em hidrocarbonetos, eles precipitam do óleo conforme sofrem resfriamento da temperatura do reservatório até a temperatura ambiente durante sua movimentação em tubulações. As parafinas que se cristalizam nas paredes frias criam camadas de depósito que aumentam de espessura com o tempo. As parafinas que se depositam, reduzem a produtividade dos poços. Procedimentos tais como tratamento mecânico e térmico e adição de inibidores químicos são comumente usados para evitar a acumulação de parafina nas paredes das tubulações. Os custos associados com tais medidas podem ser reduzidos significativamente se estiverem disponíveis meios precisos para prever a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e a quantidade de parafinas formadas em dadas condições. Portanto, é crucial desenvolver técnicas experimentais confiáveis e/ou ferramentas preditivas para determinar o equilíbrio da parafina. A indústria tem direcionado consideráveis esforços para este objetivo nas últimas décadas. Não é possível uma descrição completa do óleo identificando todos os seus componentes. A sua análise cromatográfica vai até um certo limite, normalmente C₃₀⁺. Porém, para determinação da TIAC, a extensão da análise desse limite é fundamental, inclusive com a escolha do seu ponto término. Estes problemas são difíceis de serem resolvidos e são específicos para cada óleo. A partir do modelo de Won (1986), vários modelos termodinâmicos foram propostos para prever a formação de parafinas em óleos, com diferentes graus de sucesso. Apesar desta diversidade, não se encontra na literatura uma análise detalhada de pontos cruciais: em relação à caracterização do óleo como um todo, o carbono no qual foi realizada a quebra do resíduo (em componentes com pesos moleculares mais altos), bem como esta abordagem específica em relação à composição de n-parafina, objetivos deste trabalho. Utilizando um banco de dados da literatura, constituído de 23 óleos de várias regiões geográficas, foram realizadas estas avaliações no cálculo da TIAC para os seguintes modelos, considerando sempre a fase sólida como solução ideal: modelo de Won (1986), modelo de Erickson *et al.* (1993) e modelo de Pedersen *et al.* (1991). É importante ressaltar que esta suposição de idealidade se constitui na etapa inicial de qualquer estudo da TIAC, tanto na inclusão da fase sólida real como também das quantidades de sólido formadas em uma dada condição.

Palavras-Chave: parafina; TIAC; petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Óleos são freqüentemente processados ou transportados em condições onde hidrocarbonetos pesados contidos no óleo podem se precipitar como material sólido. Esta precipitação é indesejável, pois ocasiona deposição e eventualmente tamponamento de tubulação e equipamentos de processamento. A temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) é um parâmetro importante para se avaliar se haverá ou não a precipitação de frações do óleo.

Utilizando um banco de dados da literatura constituído de 23 óleos de várias regiões geográficas, o cálculo da TIAC foi realizado e comparado com dados experimentais para os seguintes métodos: Won, Erickson *et al.* e Pedersen *et al.*, considerando sempre fase sólida ideal. Não é possível uma descrição completa do óleo identificando todos os seus componentes. A sua análise cromatográfica vai até um certo limite, normalmente C₃₀⁺. Porém, para determinação da TIAC, a extensão da análise desse limite é fundamental, inclusive com a escolha do seu ponto término. Estes problemas são difíceis de serem resolvidos e são específicos para cada óleo.

Apesar da existência de diferentes modelos termodinâmicos para calcular a TIAC, não se encontra na literatura uma análise detalhada de pontos cruciais: caracterização do óleo como um todo, bem como esta abordagem específica em relação à composição de n-parafina, específica para o método de Erickson *et al.*

Para a fragmentação do resíduo (C⁺), foram empregadas as funções exponenciais de Pedersen, sendo avaliados: a fração inicial do óleo utilizada no ajuste das constantes desta função exponencial e a fração final da quebra do resíduo, até se alcançar o peso molecular total do óleo ou noventa por cento deste valor.

2. DESCRIÇÃO DOS MODELOS

No equilíbrio termodinâmico entre uma fase líquida (óleo) e uma fase sólida (parafina), a fugacidade do componente *i* na fase óleo deve ser igual à fugacidade do componente *i* na fase sólida. A partir desta igualdade, desprezando-se a correção de Poynting, pois a modelagem será considerada na faixa de pressão de baixa a moderada, a seguinte equação pode ser derivada, Prausnitz *et al.* (1986):

$$\ln \frac{x_i^S \cdot \gamma_i^S}{x_i^L \cdot \gamma_i^L} = \frac{\Delta H_i^f}{RT_i^f} \cdot \left(1 - \frac{T_i^f}{T}\right) + \frac{1}{RT_i^f} \cdot \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i^{LS} dT - \frac{1}{R} \cdot \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i^{LS}}{T} dT \quad (1)$$

onde

x_i^S e x_i^L são as frações molares do componente *i* na fase sólida e líquida, respectivamente; γ_i^S e γ_i^L são os coeficientes de atividade do componente *i* nas fases sólida e líquida, respectivamente; T_i^f e ΔH_i^f a temperatura normal de fusão e entalpia molar de fusão, respectivamente e $\Delta C p_i^{LS}$ a variação do calor específico entre a fase sólida e líquida. Nos três modelos avaliados, a suposição por nós utilizada foi fase sólida solução ideal, por conseguinte o coeficiente de atividade do componente *i* na fase sólida é igual a um.

2.1 Modelo de Won

Won (1986) assumiu nulos o segundo e terceiro termos do lado direito da equação (1), e usou a teoria da solução regular para a não idealidade, o que significa que os coeficiente de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade δ_i dos componentes individuais.

A equação explícita para o cálculo da TIAC, considerando fase sólida ideal, é escrita como:

$$T = \frac{V_i^L \left(\bar{\delta}^L - \delta_i^L \right)^2 + \Delta H_i^f}{-R \ln x_i^L + \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f}} \quad (2)$$

sendo δ_i^L o parâmetro de solubilidade do componente *i* na fase líquida (L), V_i^L o volume molar do componente *i* na fase líquida (L), $\bar{\delta}^L$ o parâmetro de solubilidade médio da mistura na fase líquida, calculado por:

$$\bar{\delta}^L = \sum_i \phi_i^L \cdot \delta_i^L \quad (3)$$

e ϕ_i^L a fração volumétrica do componente *i*, obtida por:

$$\phi_i^L = \frac{x_i \cdot V_i^L}{\sum_j x_j \cdot V_j^L} \quad (4)$$

A equação (5) permite calcular o volume molar V_i^L a partir do peso molecular MW_i do componente *i*:

$$V_i^L = \frac{MW_i}{0,8155 + 0,6277 \times 10^{-4} \cdot MW_i - 13,06/MW_i} \quad (5)$$

As seguintes correlações são usadas para calcular ΔH_i^f e T_i^f

$$\Delta H_i^f = 0,1426 \cdot MW_i \cdot T_i^f \quad (6)$$

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617 \cdot MW_i - 20172/MW_i \quad (7)$$

Portanto, as propriedades físico-químicas para cada componente i podem ser obtidas com o respectivo peso molecular MW_i .

2.2 Modelo de Pedersen *et al.*

A partir de medições experimentais de precipitação de parafinas em 16 óleos do Mar do Norte, Pedersen *et al.* (1991) sugeriram as seguintes modificações no modelo de Won (1986): alteração no cálculo do parâmetro de solubilidade, redução no cálculo da entalpia de fusão e, deve ser levada em conta, a diferença entre o calor específico na fase líquida e sólida dos componentes. Para o modelo de Pedersen *et al.*, considerando-se fase sólida solução ideal e precipitação de sólido puro, o cálculo da TIAC é obtido através da seguinte equação implícita em T:

$$\frac{1}{x_i \cdot \gamma_i} = \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{a_1 \cdot MW_i}{R} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{a_2 \cdot MW_i}{2 \cdot R} \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} + T - 2 \cdot T_i^f \right) \right\} \quad (8)$$

onde

$$\Delta H_i^f = \Delta H_{i0}^f \cdot a_3 \quad (9)$$

ΔH_{i0}^f é a entalpia de fusão do modelo de Won calculada pela equação (6). Para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida é mantido o modelo de solução regular porém, o parâmetro de solubilidade δ_i^L é obtido por:

$$\delta_i^L = 7,41 + a_4 \cdot (\ln C_i - \ln 7) \quad (10)$$

onde C_i exprime o número de átomos de carbono da parafina.

Os valores das constantes do modelo de Pedersen *et al.* são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Constantes para o modelo de Pedersen *et al.*

Constante	Valor
a_1	0,3033 cal/(g.K)
a_2	-4,635x10 ⁻⁴ cal/(g.K ²)
a_3	0,5148
a_4	0,5914 (cal/cm ³) ^{0,5}

2.3 Modelo de Erickson *et al.*

O modelo proposto por Erickson *et al.* (1993) é uma modificação do modelo de Won (1986). A abordagem de solução ideal foi aplicada aos cálculos de equilíbrio sólido-líquido.

Uma melhora crítica no modelo de Erickson *et al.* (1993) é a identificação da necessidade de diferenciar entre parafinas normais e isoparafinas.

Portanto, para este método a TIAC é calculada como segue:

$$T = \frac{\Delta H_i^f}{-R \cdot \ln x_{inormal} + \frac{\Delta H_i^f}{T^f}} \quad (11)$$

onde $x_{inormal}$ é a fração molar de n-parafina do componente i na fase líquida.

Para modelar o efeito que a ramificação tem sobre a temperatura de fusão, o método usa a seguinte função para componentes não-normais (isoparafinas, aromáticos e naftênicos) onde C_i é o número de átomos de carbono:

$$T_{i \text{ não-normal}}^f = T_{i \text{ normal}}^f - \left(90 - \frac{80 \cdot C_i}{100 + C_i} \right) \quad (12)$$

Sendo que para parafinas normais, a temperatura de fusão $T_{i \text{ normal}}^f$ é calculada pela equação (7).

A entalpia de fusão é calculada como se segue:

$$\Delta H_i^f = 1,14 \cdot 0,1426 \cdot MW_i \cdot T_i^f \quad (13)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando um banco de dados da literatura, constituído de 23 óleos de várias regiões geográficas, nenhum de bacia brasileira. Não foi possível em nenhuma referência ter informação sobre o caráter parafínico ou não do respectivo óleo. Foi realizada uma avaliação dos três modelos: Won, Pedersen *et al.*, Erickson *et al.* para o cálculo da TIAC.

Os dados experimentais relevantes destes óleos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados experimentais de TIAC

Nº óleo	Resíduo	Peso Molecular Resíduo	Fração Molar Resíduo	TIAC (K)	Referências
1	C ₂₀ ⁺	379,0	0,0941	289,15	Pedersen <i>et al.</i> (1989)
2	C ₂₀ ⁺	446,0	0,3492	298,15	Pedersen <i>et al.</i> (1989)
3	C ₂₀ ⁺	418,0	0,1434	314,15	Vafaie-Sefti (2000)
4	C ₂₀ ⁺	388,0	0,1131	305,15	Vafaie-Sefti (2000)
5	C ₂₀ ⁺	399,0	0,1200	308,15	Vafaie-Sefti (2000)
6	C ₃₀ ⁺	624	0,1310	304,15	Pedersen <i>et al.</i> (1991)
7	C ₁₀ ⁺	326,6	0,6284	309,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
8	C ₁₀ ⁺	325,4	0,6428	307,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
9	C ₁₀ ⁺	269,6	0,6516	311,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
10	C ₁₀ ⁺	449,3	0,7084	309,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
11	C ₁₀ ⁺	362,1	0,6982	310,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
12	C ₁₀ ⁺	333,9	0,6792	305,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
13	C ₁₀ ⁺	356,9	0,6915	306,15	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
14	C ₄₀ ⁺	700,0	0,0313	314,15	Pan <i>et al.</i> (1997)
15	C ₃₀ ⁺	578,0	0,3113	308,15	Hansen <i>et al.</i> (1988)
16	C ₂₀ ⁺	489,0	0,5383	289,15	Hansen <i>et al.</i> (1988)
17	C ₄₀ ⁺	800,0	0,0478	295,90	Pan <i>et al.</i> (1997)
18	C ₁₀ ⁺	282,0	0,6589	313,20	Pan <i>et al.</i> (1997)
19	C ₁₀ ⁺	346,0	0,6073	318,17	Pan <i>et al.</i> (1997)
20	C ₃₀ ⁺	612,0	0,0843	312,15	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
21	C ₂₀ ⁺	423,0	0,3852	313,15	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
22	C ₂₀ ⁺	544,0	0,1701	312,15	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)
23	C ₂₀ ⁺	473,0	0,3881	295,15	Lira - Galeana <i>et al.</i> (1996)

Não é possível uma descrição completa do petróleo identificando todos os seus componentes. Embora os seus constituintes mais leves sejam componentes individuais bem definidos, as frações mais pesadas (C^+) -resíduo- são misturas de diferentes componentes.

Como pode ser observado através das equações apresentadas no item anterior, o cálculo da TIAC está intimamente relacionado a fração molar do componente i e ao respectivo peso molecular MW_i . Do exposto acima, conclui-se ser de primordial importância fragmentar a composição da fração mais pesada (resíduo) com a concomitante relação ao respectivo peso molecular para cada componente gerado pela extensão. Com esta finalidade, Won (1986) usou a função exponencial apresentada por Pedersen *et al.* (1985) expressa como:

$$\ln z_i = F + G \cdot MW_i \quad (14)$$

onde z_i é a fração molar do componente i , cujo peso molecular é MW_i . Os coeficientes F e G são obtidos a partir do ajuste da composição das frações definidas, C_4 , C_5 , C_6 , etc, para posterior ampliação da composição do resíduo (C^+). Observe-se que as constantes F e G são fortemente influenciadas pela escolha da fração do óleo selecionada como sendo a inicial que, por consequência, irá determinar valores diferentes quando da sua aplicação na quebra do resíduo em vários pseudocomponentes. Logicamente o término da extensão da composição da fração mais pesada (C^+) está atrelado ao peso molecular do óleo.

Won (1986) forneceu valores de parâmetros de solubilidade e peso molecular até C_{40} . Estes dados são baseados em valores da literatura para parafinas normais. Não são fornecidos valores para componentes mais pesados do que C_{40} . Como a extensão da composição do resíduo não se restringe ao término de C_{40} , são necessários valores do parâmetro de solubilidade e peso molecular para frações superiores a C_{40} . Para esta finalidade foi realizada uma extrapolação dos valores fornecidos por Won (1986), resultando em:

$$MW_i = 15,953 \cdot C_i^{0,938} \quad (15)$$

onde C_i é o número de carbonos da fração i :

$$\delta_i = 0,4346 \cdot \ln MW_i + 5,6513 \quad (16)$$

Para o modelo de Pedersen *et al.*, a extrapolação dos dados de parâmetro de solubilidade do componente i na fase líquida, forneceu a seguinte correlação a partir de C_{41} :

$$\delta_i = 0,6854 \cdot \ln MW_i + 4,1795 \quad (17)$$

A influência da caracterização para os dados apresentados na Tabela 2 foi avaliada em termos de erro percentual da TIAC, nos seguintes aspectos: a fração que deve ser considerada como ponto inicial para a determinação das duas constantes da função exponencial expressa pela equação (14), o término da extensão do resíduo para que seja alcançado o peso molecular total do óleo e considerando-se também 90% do peso molecular. A seguinte nomenclatura é adotada ao longo do texto: NCI designa o número de carbono inicial empregado na obtenção das constantes F e G da equação (14), Erro %, o respectivo erro percentual do cálculo da TIAC, MW(100) a extensão da composição até ser atingido o peso molecular total do óleo e MW(90) a mesma avaliação até 90% desta propriedade e NCF denota o carbono final quando é atingido o peso molecular total, MW(100) ou 90 por cento deste valor, MW(90).

Para cada óleo foi realizado um amplo estudo, sendo uma amostra representativa apresentada na Figura 1, para o modelo de Won (1986) e na Figura 2 para o modelo de Pedersen *et al.* (1991).

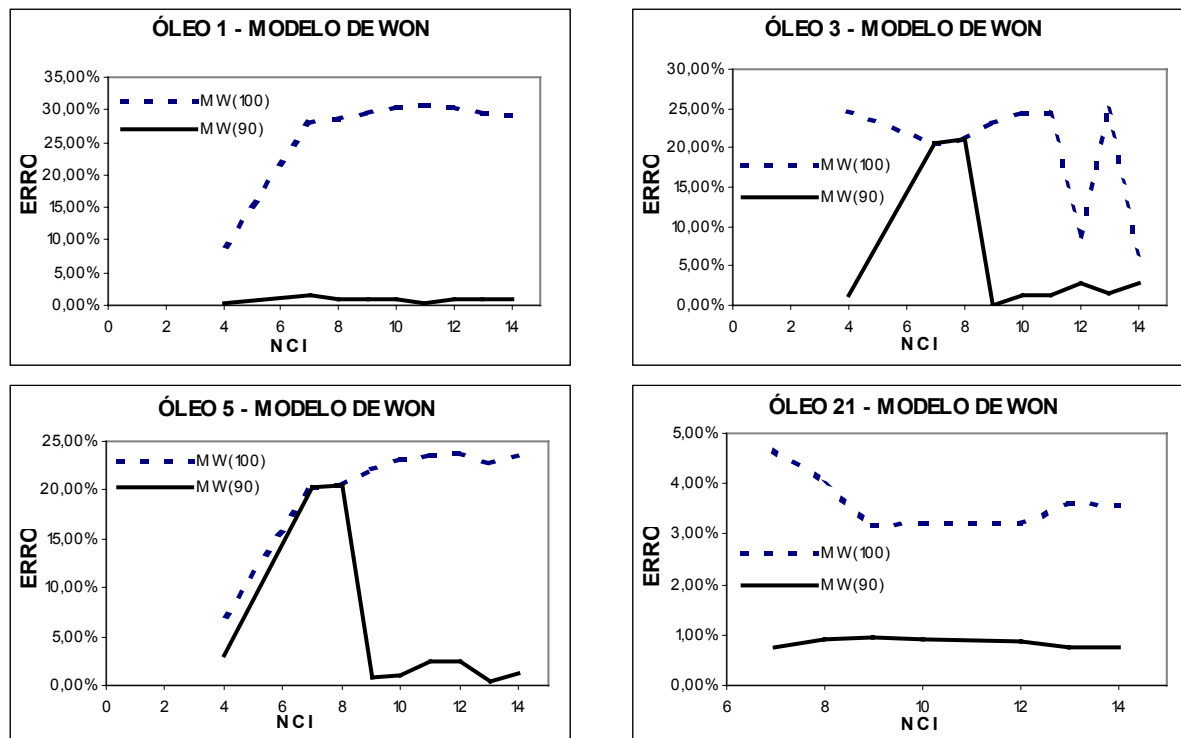


Figura 1: Avaliação do erro percentual da Tiac para o modelo de Won.

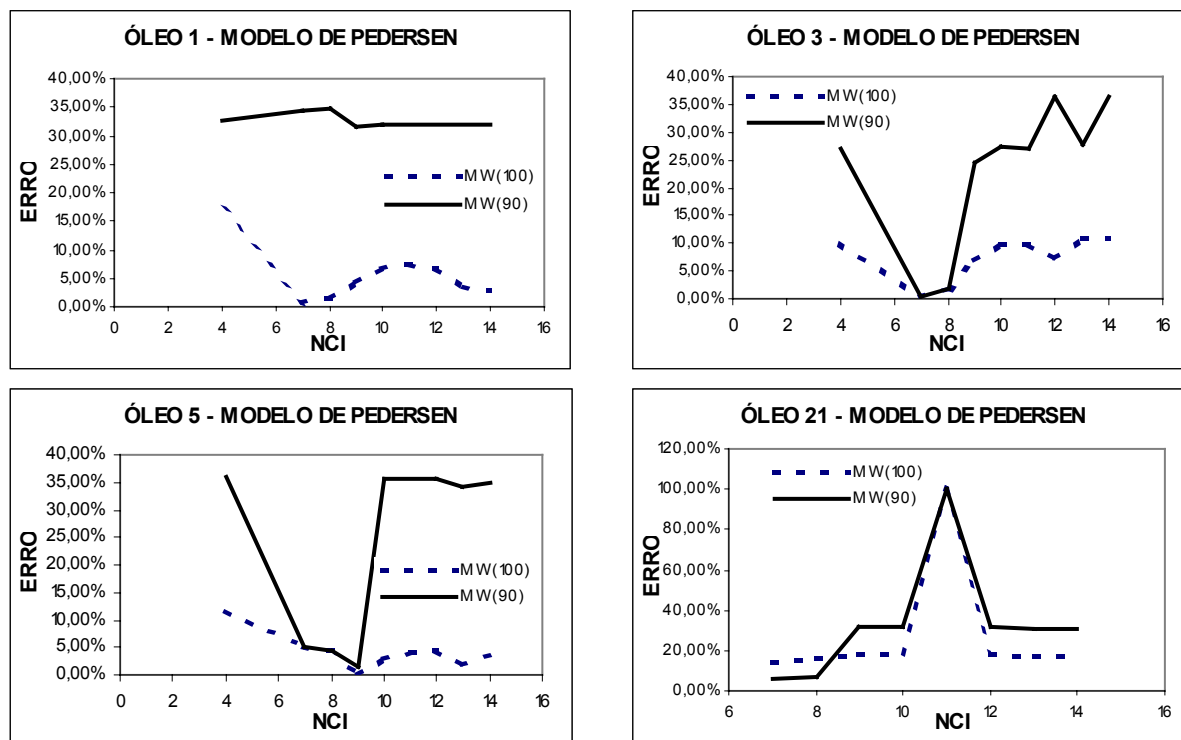


Figura 2: Avaliação do erro percentual da Tiac para o modelo de Pedersen *et al.*

Os resultados apresentados na Tabela 3 para o modelo de Won, demonstram: a influência da escolha de NCI para todos os 23 óleos analisados, sendo que em sua maioria absoluta 91,30 por cento do total de óleos analisados, o menor erro foi alcançado com MW(90), para os 23 óleos analisados em 43,48 por cento a melhor escolha de NCI ocorreu para C_7 e, apesar de se considerar fase sólida solução ideal, na maioria dos óleos analisados esta simplificação se traduziu em uma excelente precisão.

Tabela 3: Influência da caracterização no cálculo da TIAC para o modelo de Won.

Nº óleo	MW (100)			MW (90)		
	NCI	NCF	Erro%*	NCI	NCF	Erro%*
1	C ₄	C ₅₆	9,33%	C ₄	C ₃₅	0,26%
2	C ₁₀	C ₅₂	9,97%	C ₁₀	C ₄₃	5,18%
3	C ₁₂	C ₈₂	8,60%	C ₉	C ₅₂	0,02%
4	C ₁₄	C ₅₆	4,34%	C ₇	C ₄₆	1,17%
5	C ₄	C ₇₀	7,20%	C ₁₃	C ₄₉	0,40%
6	C ₄	C ₁₀₅	18,93%	C ₇	C ₅₆	6,82%
7	C ₅	C ₆₆	8,70%	C ₅	C ₄₇	2,73%
8	C ₇	C ₈₇	13,66%	C ₇	C ₅₁	4,54%
9	C ₇	C ₄₃	0,97%	C ₇	C ₃₂	5,48%
10	C ₆	C ₂₀₀	0,52%	C ₆	C ₂₀₀	0,52%
11	C ₇	C ₉₆	15,02%	C ₇	C ₆₀	7,04%
12	C ₇	C ₇₂	11,69%	C ₇	C ₅₀	5,33%
13	C ₇	C ₅₃	7,59%	C ₇	C ₄₄	3,01%
14	C ₁₄	C ₂₀₀	8,43%	C ₇	C ₅₀	2,03%
15	C ₁₀	C ₂₀₀	4,37%	C ₁₂	C ₃₇	0,11%
16	C ₄	C ₆₄	16,75%	C ₄	C ₅₃	12,93%
17	C ₄	C ₅₅	10,72%	C ₄	C ₄₇	3,31%
18	C ₇	C ₂₁	14,63%	C ₇	C ₂₀	15,96%
19	C ₇	C ₉₆	11,72%	C ₇	C ₅₇	3,04%
20	C ₄	C ₄₉	2,83%	C ₄	C ₄₃	0,78%
21	C ₉	C ₄₇	3,16%	C ₁₃	C ₄₀	0,73%
22	C ₇	C ₂₀₀	23,09%	C ₇	C ₂₀₀	23,09%
23	C ₁₀	C ₆₄	14,55%	C ₁₀	C ₅₁	10,30%

MW (90) = 90% do peso molecular do óleo

MW (100) = 100% do peso molecular do óleo

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram a influência da escolha de NCI para todos os 23 óleos utilizando o modelo de Pedersen *et al.*, sendo que em 78.26 por cento o menor erro foi alcançado com MW(90), para os 23 óleos analisados em 52.17 por cento a melhor escolha de NCI ocorreu para C₇.

No método de Erickson *et al.* é empregado o valor da fração molar de n-parafina do componente i, $x_{i,normal}$ dado este não conhecido normalmente em uma análise composicional do óleo. Por esta razão, são necessárias as determinações bem como a extrapolação da fração molar de n-parafina no óleo. Para a sua determinação a seguinte seqüência foi traçada: obtenção da densidade de n-parafina através da metodologia de Twu (1984), densidade de cada fração correspondente apresentada por Whitson (1983) e finalmente a relação entre estas densidades fornece a fração de n-parafina para cada componente ($f_{par\ i}$).

A extrapolação da fração de n-parafina foi realizada através das seguintes abordagens:

- Abordagem 1- Extrapolação a partir da fração molar de n-parafina.

A fração molar do componente i é obtida a partir da sua fração em peso e do seu peso molecular, a fração molar de n-parafina ($x_{i,normal}$) é obtida através do produto da fração molar do componente i e a respectiva fração de n-parafina ($f_{par\ i}$). Vale ressaltar que, esses valores da fração molar de n-parafina são obtidos das composições das frações definidas, necessitando de extrapolação posterior do resíduo. Esta extrapolação baseou-se na seguinte fórmula funcional:

$$x_{i,normal} = a \cdot \exp(C_i \cdot b) \quad (18)$$

onde $x_{i,normal}$ é o valor da fração molar de n-parafina e C_i o número de carbonos de cada fração. Os coeficientes a e b são obtidos a partir do ajuste das composições das frações definidas.

- Abordagem 2- Extrapolação a partir da fração molar do componente

Com a fração molar definida do componente, considerou-se que uma alternativa para se obter a fração molar de n-parafina, a ser aplicada no cálculo da TIAC, seria a partir da extrapolação da fração molar das frações definidas, expressa por

$$x_i = c \cdot \exp(C_i \cdot d) \quad (19)$$

Em seguida faz-se a multiplicação com a fração de n-parafina ($f_{\text{par i}}$) sendo então obtidos os valores de fração molar de n-parafina x_{inormal} .

Para as abordagens 1 e 2, a extrapolação do peso molecular foi realizado a partir do primeiro componente do resíduo, estendendo a partir de C_7 até o ultimo componente com composição definida. Por exemplo: caso o resíduo do óleo seja C_{20}^+ , é estimado até o C_{19} para que o ajuste seja efetuado.

- Abordagem 3- Extrapolação a partir da fração molar de n-parafina, empregando-se valores tabelados de peso molecular.

Neste caso, aplica-se a mesma metodologia descrita na abordagem 2, porém com a utilização do peso molecular apresentado por Whitson (1983) para as frações do resíduo até C_{45} , para posterior extrapolação a partir de C_{46} .

Tabela 4: Influência da caracterização no cálculo da TIAC para o modelo de Pedersen *et al.*

Nº óleo	MW(90)			MW(100)		
	NCI	NCF	ERRO %	NCI	NCF	ERRO %
1	C ₁₃	C ₃₉	31,76%	C ₇	C ₂₀₀	0,87%
2	C ₈	C ₄₇	16,19%	C ₈	C ₆₀	5,74%
3	C ₇	C ₂₀₀	0,43%	C ₇	C ₂₀₀	0,43%
4	C ₇	C ₄₆	34,75%	C ₇	C ₂₀₀	2,19%
5	C ₉	C ₅₄	1,60%	C ₉	C ₂₀₀	0,10%
6	C ₄	C ₁₀₅	2,61%	C ₁₃	C ₂₀₀	12,47%
7	C ₅	C ₄₇	19,82%	C ₅	C ₆₆	7,01%
8	C ₅	C ₂₀₀	4,43%	C ₇	C ₈₇	0,38%
9	C ₇	C ₃₂	37,81%	C ₇	C ₄₃	5,39%
10	C ₇	C ₆₆	4,25%	C ₅	C ₂₀₀	1,41%
11	C ₅	C ₂₀₀	0,34%	C ₅	C ₂₀₀	0,34%
12	C ₅	C ₂₀₀	3,65%	C ₇	C ₇₂	3,11%
13	C ₅	C ₂₀₀	8,21%	C ₇	C ₅₃	0,15%
14	C ₇	C ₂₀₀	1,92%	C ₇	C ₂₀₀	1,92%
15	C ₁₂	C ₃₇	0,04%	C ₁₃	C ₄₆	4,79%
16	C ₄	C ₅₃	12,93%	C ₄	C ₆₄	17,36%
17	C ₈	C ₆₇	6,48%	C ₄	C ₆₀	26,86%
18	C ₇	C ₂₀	42,01%	C ₇	C ₂₁	41,23%
19	C ₇	C ₅₇	14,62%	C ₇	C ₉₆	0,05%
20	C ₈	C ₂₀₀	5,56%	C ₉	C ₉₆	2,32%
21	C ₇	C ₄₂	6,17%	C ₇	C ₅₅	13,89%
22	C ₇	C ₂₀₀	5,25%	C ₇	C ₂₀₀	5,25%
23	C ₁₃	C ₈₇	2,49%	C ₁₁	C ₆₆	0,90%

Nas três abordagens, foi empregada a mesma formula funcional na extrapolação:

$$MW_i = f \cdot (C_i)^g \quad (20)$$

onde MW_i é o peso molecular, C_i é o numero de carbonos da fração correspondente, f e g os coeficientes obtidos com o ajuste.

Vale ressaltar que dos 23 óleos do banco de dados, o modelo de Erickson *et al.* foi implementado somente em 10 óleos, devido a ausência de valores da densidade das frações, sendo os resultados exibidos na Tabela 5.

Uma análise da Tabela 5 permite constatar que, para a abordagem 1, dos 10 óleos avaliados, para 6 os resultados foram excelentes, com um erro menor que 5%. Não existe comportamento sistemático entre o número de carbonos considerados como corte e o erro experimental.

Ao comparar os resultados da abordagem 1 com a 2, verifica-se que somente para o óleo 14, houve uma alteração substancial passando de um erro de 0.40% para um erro de 0.04%, apesar de que para as duas abordagens estes resultados são excelentes.

Uma avaliação dos resultados apresentados com a abordagem 3 demonstram que, dos 10 óleos analisados, em 7 casos os erros são menores quando comparados com as abordagens 1 e 2, somente em 3 óleos: óleo 14, óleo 3 e óleo 4, a abordagem 3 se mostrou inferior as outras duas, porém com pequenos erros 0.77%, 1.74% e 0.30%, respectivamente.

Tabela 5: Influência da caracterização no cálculo da TIAC para o modelo de Erickson *et al.*

Nº óleo	Erro%	Erro%	Erro%
	Abordagem 1	Abordagem 2	Abordagem 3
1	4,95	4,99	4,22
2	11,01	11,01	9,81
3	0,29	0,28	1,74
4	0,00	0,01	0,30
14	0,40	0,04	0,77
15	10,33	10,33	6,80
16	15,63	15,62	8,68
17	9,86	9,87	8,94
20	1,36	1,36	0,20
22	0,60	0,60	0,15

Segundo Erickson *et al.* uma extrapolação até C_{50} fornece uma excelente concordância entre o modelo e os dados experimentais de TIAC. Em poucos casos, para óleos altamente parafinicos com ponto de fluidez na faixa de 80-100°F, a extrapolação foi realizada até C_{75} . Como os óleos analisados não se encontram na faixa especificada, todos os óleos neste trabalho foram estimados até C_{50} .

4. CONCLUSÃO

Utilizando-se um banco de dados da literatura constituído de vinte e três óleos de várias regiões geográficas, o cálculo da TIAC foi realizado e comparado com dados experimentais, empregando-se os modelos: Won (1986), Pedersen *et al.* (1991) e Erickson *et al.* (1993). Nos três modelos foi utilizada a suposição de fase sólida solução ideal. É importante ressaltar que esta suposição de idealidade se constitui na etapa inicial de qualquer estudo da TIAC, tanto na inclusão da fase sólida real, como também das quantidades de sólido formadas em uma dada condição.

Este estudo indica que a consideração da idealidade da fase sólida, diferentemente do que é apresentado na literatura, apresenta resultados muito próximos dos valores experimentais.

Outro fato relevante é a influência, nos resultados do cálculo da TIAC, da escolha das frações definidas do óleo, empregadas no ajuste do cálculo das constantes da equação (14), para posterior ampliação da composição do resíduo; outro aspecto não descrito na literatura.

Este estudo revela que para os modelos de Won e Pedersen *et al.*, a fragmentação do resíduo até ser atingido noventa por cento do peso molecular, $MW(90)$, fornece melhores resultados do que a consideração de seu peso molecular total, $MW(100)$.

Ao analisar o modelo de Erickson *et al.* observa-se que, diferentemente dos métodos anteriores implementados, é absolutamente essencial que seja conhecida a composição em termos de fração molar da n-parafina. Foi traçada uma estratégia para quantificá-la a partir da composição molar da fração respectiva. Inicialmente esta estratégia foi testada com o único exemplo da referência original, sendo posteriormente implementada nos óleos contidos no banco de dados. Em relação as abordagens utilizadas para a extrapolação da fração molar de n-parafina até o C_{50} , foram avaliadas três, sendo que a abordagem 3 apresentou um desempenho superior.

5. REFERÊNCIAS

- ELSHARKAWY, A.M., AL-SAHHAFF, T.A., FAHIM, M.A.; Wax Deposition from Middle East Crudes; **Fuel**, v. 79, p1047-1055, 2000.
- ERICKSON, D.D., NIESEN, V.G., BROWN, T.S.; Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil; **SPE 26604**, p.933-948, 1993.
- HANSEN, J.H., FREDENSLUND, A.A., PEDERSEN, K.S., RONNINGSEN, H.P.; A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils; **AIChE J.**, v.21, 1937, 1988.

- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J.M.; Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures; **AIChE J.**, v. 42, 1, p. 239-248, 1996.
- PAN, H.; FIROOZABADI, A.; FOTLAND P.; Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation Experimental Data and Model Results; **SPE production facilities**, p.250-259, nov, 1997.
- PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P. AND FREDENSLUND, AA. ; Thermodynamic of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons.3.Efficient Flasch Calculation Procedures Using the SKREquation of State. **Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.**, v.24, p.948-954, (1985).
- PEDERSEN, K.S., FREDENSLUND, Aa., Thomassen, P.; Properties of Oils and Natural Gases; Gulf Publising Company, 1989.
- PEDERSEN, K.S., SKOVBOG, P., RERNNINGSSEN, H.P.; Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling; **Energy and Fuels**, v.5, p.924-932, 1991.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENHALER, R.N.; GOMES DE AZEVEDO, E.; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria; v.2nd edn., Prentice-Hall, 1986.
- VAFATIE-SEFTI, M., MOUSAVI-DEGGHANI, S.A., BAHAR, M.M.Z.; Modification of Multisolid Phase Model for Prediction of Wax Precipitation: A New and Effective Solution Method; **Fluid Phase Equilibria**, v.173, p.65-80, 2000.
- WHITSON, C.H.; Characterising Hydrocarbon Plus Fractions; **SPE J.**, p. 683-694. Aug. 1983.
- WON, K.W; Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures; **Fluid Phase Equilibria**, v.30, p.265-279, 1986.

A COMPARISON OF WON, PEDERSEN, AND ERICKSON MODELS FOR THE PREDICTION OF CLOUD POINT

Significant concentrations of C₂₀ n-alkanes are quite common to be found in many different oils. The low solubility of these compounds in lighter hydrocarbon fractions cause their precipitation as the oil cools down along the way from reservoir to processing plants. Paraffin deposits on the cold wall surfaces tend to increase in size over time, decreasing well productivity, and forcing the use of mechanical and thermo procedures to remove them. Inhibitors are also employed to reduce the accumulation of paraffin on pipe walls. More accurate predictions of cloud point, which is the temperature at which paraffin crystals start to form, and a better understanding of the amount of precipitated paraffin represent important tools to help reduce paraffin precipitation and cut treatment costs. Therefore, it is important that reliable laboratory techniques and/or predictive methods be available to describe paraffin thermodynamic equilibrium. As a matter of fact the industry has been investing significantly in this area over the past decades. It is not feasible to completely determine a given oil composition. In fact, chromatographic analysis covers up to C₃₀⁺. However, to determine the cloud point an extensive chromatographic analysis is required, being of utmost importance the choice of the highest molecular weight compound which composition must be known. These problems are very difficult to be solved and are specific for each type of oil. Starting from the model of Won (1986), several others have been proposed, with different degrees of success, to predict the formation of paraffin crystals in oils. Notwithstanding the large number of methods available, the literature still lacks a detailed analysis of the most important points of cloud point prediction, *e.g.*: the oil characterization, the determination of the highest paraffin molecule size to which the residue, *i.e.*: components with even higher molecular weights, should relate to, and finally the influence of the n-paraffin concentration on cloud point. A database of 23 oils from diverse geographical origins was assembled with data collected from literature. Based on them cloud points were calculated using the models of Won (1986), Erickson *et al.* (1993) and Pedersen *et al.* (1991), in all calculations the solid phase was treated as an ideal solution. Such assumption is just the first step towards more detailed studies, where solid phase will be treated as a real solution, and the amount of precipitated solids calculated.

Key words: paraffin; cloud point; characterization.

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.”