

UTILIZAÇÃO DE VISCOSIDADE, DENSIDADE E O UNIFAC-VISCO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Bernardo F. Andrade¹, Brenno C. Menezes², Patrícia N. Sakai³, Rogério F. Martini⁴ (PETROBRAS), Márcio L. L. Paredes⁵, Rodrigo A. dos Reis⁶ (UERJ)

¹Av. Jequitiba Cidade Universitária, 950 – 21941-598 - RJ, bernardofolly@petrobras.com.br

²Rod. Washington Luiz BR040, SN Km 113 – 25200-000 - RJ, brencasme@petrobras.com.br

³Av. Almirante Barroso, 81 – 20030-003 - RJ, patricia.sakai@petrobras.com.br

⁴Av. República do Chile, 65 – 20031-912 - RJ, rogerio.martini@petrobras.com.br

⁵R. São Francisco Xavier, 524, 3º andar – Sala 310 – 20550-900 - RJ, paredes@uerj.br

⁶R. São Francisco Xavier, 524, 3º andar – Sala 310 – 20550-900 - RJ, rdosreis@uerj.br

Na indústria de petróleo, a sua principal matéria prima, o petróleo, é extraída dos campos de produção e, após um pré-processamento, é transferida para uma refinaria, onde é convertida em diversos produtos. Existe uma dificuldade prática na determinação analítica da composição de petróleos, devido à grande quantidade de componentes presentes, principalmente para frações médias e pesadas. Para frações mais pesadas, é necessário inferir a composição do corte a partir de propriedades de fácil obtenção em laboratório, como índice de refração, massa específica e viscosidade. A utilização dessas informações para previsão de outras propriedades e da composição da fração é chamada de Caracterização de Frações de Petróleo, e tradicionalmente é realizada com métodos correlacionais. O presente trabalho apresenta um método para caracterização de frações de petróleo em termos de composição PNA (carbonos Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos) e HTA (“Hydrocarbon Type Analysis” – composição molar de parafínicos, naftênicos e aromáticos). Tal método se baseia na utilização de componentes base de estrutura molecular e propriedades conhecidas, através das quais são determinadas as composições PNA e HTA de uma fração desconhecida, utilizando como dados de entrada do modelo a viscosidade, a massa específica e a variação das mesmas com a temperatura. Para atingir tal objetivo, parte do trabalho consistiu em selecionar os modelos de viscosidade de puros e suas misturas, além de modelos para estimar o volume molar. Os resultados mostraram que o método é promissor, principalmente considerando a determinação de composição HTA.

caracterização, frações de petróleo, viscosidade, massa específica, unifac-visco

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos de composição extremamente complexa, que varia grandemente dependendo do campo produtor. As propriedades físico-químicas do petróleo e das suas frações, que são misturas extraídas por destilação ou por processos de conversão nas refinarias, dependem fortemente das substâncias constituintes. Por toda sua complexidade, a caracterização composicional e físico-química do petróleo e seus derivados são alvos constantes de estudo da comunidade científica e das empresas do setor (DUARTE *et al.*, 2006).

A análise composicional do petróleo e de suas frações é uma informação importante por diversos aspectos (IOB *et al.*, 1996): determinação das condições operacionais de refino, seleção de catalisadores apropriados e operações de mistura (“blending”), avaliação econômica das misturas e análise de impacto ambiental devido a emissões. Dá-se o nome de caracterização ao processo de identificação dos tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo e seus produtos. Riazi (2005) apresenta uma listagem de frações de petróleo, onde é possível observar a grande variedade de hidrocarbonetos que compõem cada fração.

A caracterização experimental do petróleo e de suas frações pode ser muito onerosa, demorada e somente possível para frações leves, através de cromatografia gasosa. Para as frações médias, pode-se obter dados de composição química por tipos de hidrocarbonetos via espectrometria de massas e cromatografia líquida. Já para as frações pesadas ainda existem muitas limitações. Em função das limitações experimentais na caracterização de frações de petróleo, utilizam-se usualmente métodos alternativos para a análise composicional, tais como equações empíricas e métodos baseados no método da modelagem composicional.

Os métodos empíricos buscam, através de correlações que utilizam propriedades facilmente medidas tais como, temperatura de ebulição, densidade, viscosidade e índice de refração, obter grandezas chamadas fatores de caracterização, distribuição dos átomos de carbono por família de hidrocarboneto e ainda composição química das frações (IOB *et al.*, 1996). Riazi e Daubert (1980, 1986) analisaram vários destes fatores. Alguns dos métodos apresentam clara distinção entre os valores correspondentes a compostos parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A), porém outros apresentam superposição de valores. Assim, as respostas dos modelos empíricos

podem não ser claras, como no caso dos fatores de caracterização e não muito precisas como no caso da distribuição dos átomos de carbono por família de hidrocarboneto e composição química das frações (DUARTE *et al.*, 2006).

Visando definir um fator de caracterização capaz de distinguir compostos parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A), Farah (2006) propôs o fator $^{\circ}\text{API}/(\text{A/B})$, onde A e B são os parâmetros da equação de Walther-ASTM para a viscosidade, que são característicos de cada substância. Farah (2006) observou que o parâmetro $^{\circ}\text{API}/(\text{A/B})$ apresentou valores bem definidos para as classes de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, benzeno (e alquil-benzenos) e naftaleno (e alquil-naftalenos).

Uma outra abordagem que vem sendo utilizada na indústria de petróleo é a predição de propriedades de frações de petróleo através de modelos que utilizam componentes base. Nesse caso, cada corte obtido através de uma destilação é representado por um conjunto de componentes fictícios (componentes base) e as propriedades desse corte são calculadas por correlações empíricas (RIAZI, 2005). Alguns trabalhos nesta área são os de Quann e Jaffe (1992), Hu e Zhu (2001) e Medeiros *et al.* (2002), que procuraram demonstrar a importância desta abordagem principalmente para os processos químicos utilizados no refino.

O presente trabalho busca propor uma metodologia para caracterização de frações de petróleo baseada em um modelo semi-teórico de viscosidade de misturas e a abordagem de componentes base. Neste modelo, a viscosidade de misturas é calculada a partir das viscosidades dos componentes base e a contribuição do termo de excesso através de um modelo por contribuição de grupos. A resposta desse modelo fornecerá teor de carbonos parafínicos, aromáticos e naftênicos, massa molar média, além da fração por tipo de composto. Todas essas informações são obtidas a partir da entrada de dados experimentais de propriedades tradicionalmente medidas em laboratório com boa precisão, mesmo para frações médias e pesadas: viscosidade, variação da viscosidade com a temperatura, densidade e variação da densidade com a temperatura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Quann e Jaffe (1992) apresentaram um método que representa moléculas de hidrocarbonetos como um vetor de incrementos de grupos estruturais. Uma mistura de hidrocarbonetos (tal como petróleo ou suas frações) é representada por um grupo desses vetores, cada um com um determinado peso percentual (que equivaleria à sua influência nas propriedades da mistura). Segundo Quann e Jaffe, a representação de moléculas por vetores oferece uma estrutura adequada para a construção de redes de reação de tamanho e complexidade variados, para desenvolver correlações de propriedades baseadas em moléculas e para incorporar métodos de contribuição de grupos existentes para a estimativa de propriedades termodinâmicas. Quann e Jaffe apresentaram diversos casos de representação de estruturas moleculares por vetores (compostos aromáticos, naftênicos e parafínicos, entre outros), de regras reacionais (por exemplo, saturação de anéis aromáticos, abertura de anéis, desalquilação e hidrocrackeamento de parafinas) e compararam os resultados obtidos por seu método e dados de planta piloto, porém não descreveram como determinar os elementos dos vetores (e seus respectivos pesos) que seriam usados para representar uma mistura de hidrocarbonetos.

Hu e Zhu (2001) também aplicaram um método de modelagem composicional para correlacionar propriedades de frações de petróleo, à semelhança do trabalho apresentado por Quann e Jaffe (1992). O método usado por Hu e Zhu faz uso de matrizes de séries homólogas de tipo molecular (MTHS), onde as linhas da matriz representam o número de átomos de carbono e as colunas representam as séries homólogas (n-parafinas, isoparafinas, naftênicos, etc.); cada elemento da matriz representa a fração mássica ou molar de uma molécula ou *lump* (por exemplo, para uma série homóloga de um anel aromático e 8 átomos de carbono, há 4 moléculas possíveis: etil-benzeno, orto-xileno, meta-xileno e para-xileno, cujas propriedades físicas são semelhantes por serem moléculas com mesmo número de átomos de carbono e pertencentes à mesma série homóloga). Hu e Zhu (2001) mostraram como calcular propriedades de uma mistura com base em uma matriz MTHS, assim como o caminho inverso, ou seja, calcular os elementos de uma matriz MTHS. No exemplo apresentado, Hu e Zhu conseguiram reproduzir com relativa exatidão a curva ASTM de uma gasolina.

A metodologia proposta nos trabalhos de Quann e Jaffe (1992), Hu e Zhu (2001) requer um conjunto de dados de propriedades físicas das misturas que se deseja caracterizar. Existem diversos modelos disponíveis na literatura para o cálculo de propriedades de fluidos e suas misturas (Reid *et al.*, 1987), porém o que se melhor adequa às metodologias baseadas na modelagem composicional são aqueles baseados em métodos de contribuição de grupos, pois assumem que a mistura não é constituída por moléculas, mas sim por grupos funcionais apresentando dependência explícita com o tamanho da cadeia.

2.1 Cálculo de propriedades de mistura por contribuição de grupos

Como objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método de se estimar a composição de carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos (PNA) e a composição molar de parafínicos, naftênicos e aromáticos (HTA)

a partir de dados de viscosidade e a massa específica da mistura em diferentes temperaturas, são necessários modelos baseados em métodos de contribuição de grupos para o cálculo dessas propriedades.

2.1.1 Viscosidade de mistura

Alguns dos modelos de viscosidade de misturas baseados em métodos de contribuição de grupos são: GC-UNIMOD, ASOG-VISCO e UNIFAC-VISCO (MEHROTRA *et al.*, 1996). Esses modelos utilizam como base o modelo de Eyring para a viscosidade (GLASSTONE *et al.*, 1941):

$$\ln(\eta V) = \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln(\eta_i V_i) + \left(\frac{\Delta^* G^E}{RT} \right) \quad (1)$$

onde $\Delta^* G^E$ é a energia livre molar de excesso de ativação para o fluxo viscoso; V é o volume molar da mistura na temperatura T , η_i e V_i representam a viscosidade dinâmica e o volume molar do componente “i” puro, x_i é a fração molar do componente “i” e R é a constante universal dos gases. A energia livre molar de excesso de ativação pode ser calculada por um método de contribuição de grupos. Dentre os métodos citados por Mehrotra *et al.* (1996), o método UNIFAC-VISCO (Eqs. 2-7) é o mais frequentemente adotado para o cálculo da viscosidade de hidrocarbonetos típicos de frações de petróleo (GMEHLING, 1995; PETRINO *et al.*, 1995).

$$\ln(\eta_m V_m) = \sum_i x_i \ln(\eta_i V_i) + \frac{\Delta^* g^{EC}}{RT} + \frac{\Delta^* g^{ER}}{RT} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta^* g^{EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (3)$$

onde θ_i é a fração de área ($= x_i q_i / \sum_j x_j q_j$), ϕ_i é a fração de volume ($= x_i r_i / \sum_j x_j r_j$), q_i é o parâmetro de área ($= \sum_k n_k^{(i)} Q_k$) e r_i é o parâmetro de volume ($= \sum_k n_k^{(i)} R_k$).

$$\frac{\Delta^* g^{ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k n_k^{(i)} [\ln(\gamma_k^*) - \ln \gamma_k^{*(i)}] \quad (5)$$

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}^* \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}^*}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}^*} \right] \quad (6)$$

onde Θ_m é a fração de área do grupo m ($= Q_m X_m / \sum_k X_k Q_k$), X_m é a fração de ocorrência do grupo m ($= \sum_j n_m^{(j)} x_j / \sum_j \sum_n n_n^{(j)} x_j$) e

$$\Psi_{nm}^* = \exp \left(- \frac{\alpha_{nm}}{298} \right) \quad (7)$$

Aqui, z é o número de coordenação da rede, fixado em 10, e $n_k^{(i)}$ é a ocorrência do grupo k em uma molécula do componente i . Nas equações acima, os parâmetros Q_k , R_k e α_{nm} são tabelados para cada grupo.

2.1.2 Volume molar de mistura

Neste trabalho, o volume molar da mistura foi calculado a partir do modelo de mistura ideal:

$$V = \sum x_i V_i \quad (8)$$

Os dados de volume molar dos componentes puros (V_i) são calculados a partir da equação de Rackett modificada e a correlação para o fator de compressibilidade crítico de Yamada e Gunn (Poling et al., 2004).

$$V_i = V_i^R (0,29056 - 0,08775w)^{(1-T/T_c)^{2/7} - (1-T^R/T_c)^{2/7}} \quad (9)$$

onde V_i^R é o volume molar na temperatura de referência (298,15 K), w é o fator acêntrico, T_c e T^R são a temperatura crítica e a temperatura reduzida (T/T_c), respectivamente.

2.2 Cálculo de propriedades de substâncias por contribuição de grupos

Como pode ser observado nas Eqs. (1-9), o cálculo das propriedades de mistura necessita de propriedades físico-químicas, tais como, fator acêntrico, temperatura crítica e viscosidade dos seus componentes quando puros. Lydersen (1955) propôs um método para calcular a temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o volume crítico (V_c) através de contribuição de grupos. Os métodos de Ambrose, Fedors, Joback e Klincewicz-Reid (Poling et al., 2004) apresentam erro médio variando entre 1% e 10% na predição dessas propriedades. Poling *et al.* (2004) recomendam o método Sastri-Rao, salientando que é esperado um erro de 10% a 15% para a maioria dos casos. Apesar de úteis para o cálculo das propriedades de substâncias, os desvios obtidos por esses métodos são considerados muito altos para a modelagem composicional.

Uma saída para esta limitação é a utilização correlações empíricas ajustadas a dados experimentais de fator acêntrico e temperatura crítica e viscosidade absoluta disponíveis na literatura (Reid et al., 1987) para as séries homólogas que representam os componentes bases adotados no método.

3. METODOLOGIA

A metodologia de cálculo inicia-se com a obtenção dos valores experimentais de viscosidade e massa específica para a mistura de interesse em diferentes condições de temperatura. O conjunto desses valores constitui a entrada do algoritmo desenvolvido. A saída do algoritmo são as composições PNA e HTA dessa fração e o tamanho dos componentes base (pseudo-componentes) que representam a mistura.

Foram escolhidas três famílias de componentes base para representar a fração de petróleo de interesse: parafínicos, representada por alcanos lineares; naftênicos, representada pelos ciclohexanos com radical alquil linear; e os aromáticos, representados por benzenos com radical alquil linear. Estas famílias de componentes estão apresentadas esquematicamente na Figura 1.

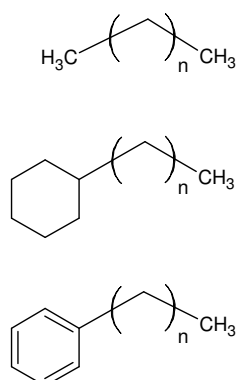


Figura 1 – Estrutura das famílias de componente utilizadas para representar a fração de petróleo.

Logo, para se caracterizar a mistura composta pelas três famílias (parafínicos, naftênicos e aromáticos) é necessário conhecer o tamanho do braço alquil (n) e a fração molar de cada pseudo-componente. Os cálculos são desenvolvidos a partir dos modelos e correlações de viscosidade e massa específica da mistura (Eqs. 1-7 e Eqs. 8-9, respectivamente) e dos componentes puros (Eq. 9-10 e Tabela 1) como função da temperatura, assim como das correlações para as propriedades críticas dos pseudo-componente da mistura. A equação de Andrade (Eq. 10) foi adotada para o cálculo da viscosidade absoluta em função da temperatura.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (10)$$

onde A e B são os parâmetros da equação de Andrade. Reid et al. (1987) apresentam uma extensa lista de valores de A e B para diversas substâncias. Na proposta deste trabalho, foi admitido que todos os componentes presentes em uma fração de petróleo apresentam a mesma temperatura de ebulição. Essa aproximação é considerada razoável para misturas obtidas a partir da destilação fracionada do petróleo. Neste sentido, é necessário introduzir ao algoritmo uma correlação adicional para a temperatura de ebulição como função do tamanho da cadeia para as séries homólogas dos componentes bases. Os dados experimentais de temperatura de ebulição foram obtidos na literatura (YAWS, 2005). O algoritmo com os modelos utilizados é apresentado na Figura 2. As correlações para as propriedades dos componentes puros em função do número de átomos de carbono são apresentadas na Tabela 1.

Na resolução do algoritmo proposto, foi utilizado o método numérico simplex para minimizar a função objetivo (Eq. 11). Foi adotado o módulo da soma dos erros entre valores calculados e experimentais de viscosidade e massa específica somada a uma função penalidade. A função penalidade (*penal*) tem como objetivo impedir que a soma das composições seja maior do que um.

$$f = \left| \left(\sum \frac{ViscMC - ViscME}{ViscME} \right) + penal + \left(\sum \frac{DensMC - DensME}{DensME} \right) \right| \quad (11)$$

onde $ViscMC$ é a viscosidade calculada da mistura, $ViscME$ é a viscosidade experimental da mistura, $DensMC$ é a massa específica calculada da mistura e $DensME$ é a massa específica experimental da mistura.

Tabela 1 – Correlações para o cálculo de propriedades dos componentes base como função do número de átomos de carbono

Propriedade	Modelo f(#C)	Família	C_1	C_2	C_3	C_4
Temperatura de Ebulição	$= C_1 (\#C)^{C_2}$	parafínico	141,6	0,496	-	-
		naftênico	147,3	0,488	-	-
		aromático	151,7	0,477	-	-
Temperatura Crítica	$= C_1 (\#C)^{C_2}$	parafínico	273,4	0,350	-	-
		naftênico	326,5	0,300	-	-
		aromático	340,9	0,285	-	-
Fator Acêntrico (w)	$= C_1 (\#C)^3 + C_2 (\#C)^2 + C_3 (\#C) + C_4$	parafínico	0	0	$4,1 \times 10^{-2}$	$6,8 \times 10^{-2}$
		naftênico	0	0	$4,1 \times 10^{-2}$	$-6,5 \times 10^{-2}$
		aromático	0	0	$4,8 \times 10^{-2}$	$-8,6 \times 10^{-2}$
Volume Molar de Referência (25°C)	$= C_1 (\#C)^3 + C_2 (\#C)^2 + C_3 (\#C) + C_4$	parafínico	0	0	16,3	32,8
		naftênico	0	0	16,6	10,1
		aromático	0	0	16,7	-10,8
Parâmetro A (Eq. 10)	$= C_1 (\#C)^3 + C_2 (\#C)^2 + C_3 (\#C) + C_4$	parafínico	$-4,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-2}$	-0,35	-2,68
		naftênico	$-8,6 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-2}$	-0,42	-1,38
		aromático	$-5,7 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-2}$	-0,78	-0,31
Parâmetro B (Eq. 10)	$= C_1 (\#C)^3 + C_2 (\#C)^2 + C_3 (\#C) + C_4$	parafínico	0,134	-8,63	222,4	-196,3
		naftênico	$-3,8 \times 10^{-4}$	-3,77	214,5	-341,1
		aromático	0,195	-13,83	361,0	-1088

#C - número de átomos de carbono, f(#C) – função do número de átomos de carbono

As correlações apresentadas na Tabela 1 apresentam desvios da ordem de 1,5% no cálculo das propriedades. Foram incluídos nos ajustes cadeias de 6 a 23 átomos de carbono. As correlações para os parâmetros A e B não apresentaram bons resultados para moléculas menores que 8 átomos de carbono.

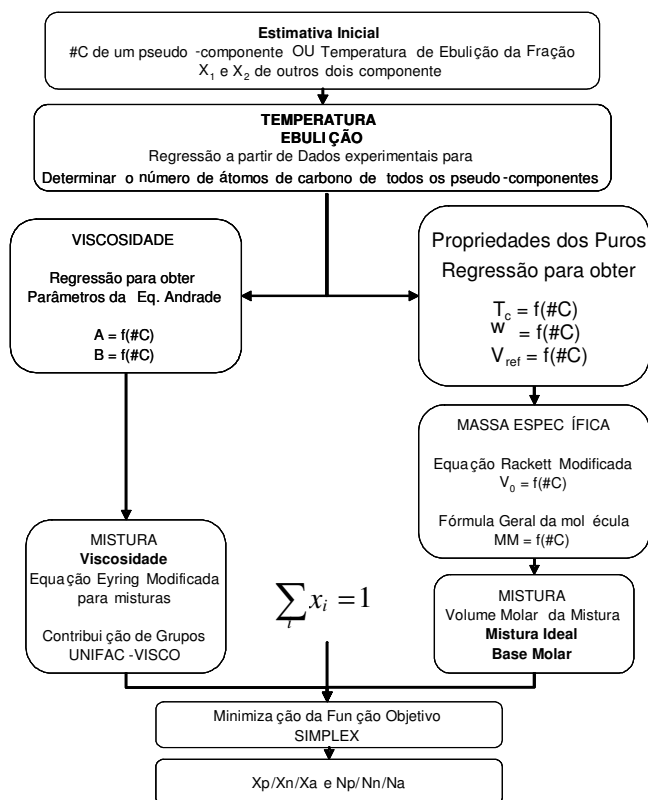


Figura 2 - Estrutura do algoritmo e os modelos utilizados

4. RESULTADOS

O método da modelagem composicional apresenta uma grande sensibilidade aos valores calculados das propriedades físicas utilizadas. A Tabela 2 apresenta os resultados calculados e os valores experimentais (Boned *et al.*, 2003) para viscosidade em diferentes temperaturas de uma mistura ternária contendo n-tridecano (1-composto parafínico), heptil-ciclohexano (2-composto naftênico) e o heptil-benzeno (3-composto aromático). Todos os componentes dessa mistura apresentam 13 átomos de carbono. A composição da mistura é $x_1 = 0,3940$; $x_2 = 0,3485$; $x_3 = 0,2575$.

Tabela 2. Viscosidade da mistura por UNIFAC-VISCO de hidrocarbonetos com 13 átomos de carbono, a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Viscosidade de misturas (mPa.s)		
	Calculado	Experimental (BONED <i>et al.</i> , 2003)	erro relativo (%)
			$\left \eta^{calc} - \eta^{exp} \right / \eta^{calc}$
293,15	1,97	2,12	7
303,15	1,64	1,82	10
313,15	1,38	1,56	12
323,15	1,17	1,34	13
333,15	1,01	1,13	11
343,15	0,872	0,983	11
353,15	0,762	0,873	13

Como os desvios obtidos nos cálculos da viscosidade dos componentes puros apresentam valores relativamente baixos (da ordem de 1,5%), pode-se concluir que os desvios apresentados na Tabela 2 devem-se às limitações do modelo UNIFAC-VISCO no cálculo das viscosidades das misturas. Na busca de melhorias no modelo, foi realizada uma modificação na Eq. (7).

O termo residual do G^E (excesso), $\Delta g^{ER}/RT$, utiliza a temperatura constante de 298 K (Eq. 7). Visando melhorar o desempenho do modelo de mistura na descrição da dependência da viscosidade com a temperatura foi proposta a seguinte modificação ao modelo UNIFAC-VISCO:

$$\Psi_{nm}^* = \exp\left(-\alpha_{nm}/T^k\right) \quad (12)$$

onde k é um parâmetro ajustado. O valor de k foi ajustado para minimizar os erros relativos observados na Tabela 2. Para valores de k superiores a 2, o erro relativo pouco é influenciado pelo parâmetro, uma vez que a propriedade calculada na Eq. (12) se torna muito próxima a 1, o que leva à anulação da correção residual (Eq. (4)). O valor utilizado no restante do trabalho foi $k = 2$. A Tabela 3 apresenta desempenho do modelo UNIFAC-VISCO modificado pela Eq. (12) no cálculo da viscosidade de mistura do mesmo sistema analisado na Tabela 2.

Tabela 3. Cálculo da viscosidade (cP) de mistura ternária pelo modelo UNIFAC-VISCO modificada (Eq. (12) com $k=2$)

T(K)	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
η calculado	2,12	1,77	1,49	1,26	1,09	0,941	0,822
η experimental	2,12	1,82	1,56	1,34	1,13	0,983	0,873
erro relativo (%)	0	3	5	6	4	4	6

4.1 Caracterização de misturas multicomponentes

Uma mistura ternária sintética de 13 carbonos e um corte de destilação de petróleo (faixa de destilação da nafta) são usados para validar a metodologia, estimando-se a composição PNA e HTA com dados de viscosidade, massa específica e a temperatura média de ebulição da mistura. Os dados experimentais para a mistura sintética foram obtidos em Boned *et al.* (2003) e para nafta em Kanti *et al.* (1989).

Na Tabela 4, é apresentada a composição da mistura sintética ternária composta por n-tridecano (1), heptil-ciclohexano (2) e o heptil-benzeno (3) (BONED *et al.*, 2003) e as estimativas iniciais para o processo iterativo. O método numérico adotado (SIMPLEX) mostrou-se muito sensível às estimativas iniciais do problema. Foram testadas diferentes estimativas iniciais e utilizadas aquelas que apresentavam o menor valor para a função objetivo (Eq. 11). Trabalhos futuros deverão utilizar métodos de otimização mais eficientes na busca do mínimo global da função objetivo. Na Tabela 4, são também apresentados os resultados obtidos pela metodologia de caracterização da mistura proposta neste trabalho.

Tabela 4. Composição da mistura terciária testada - estimativas iniciais, valores calculados e experimentais

Componente base	x_{ini}	x_{calc}	x_{exp}	N_{ini}	N_{calc}	N_{exp}	$\%C_{calc}$	$\%C_{exp}$	erro relativo (%)	
									x	$\%C$
Parafínico	0,390	0,385	0,394	13	13,5	13	0,721	0,72	2,28	0,14
Naftênico	0,348	0,361	0,349	13	13,0	13	0,164	0,16	3,44	2,50
Aromático	0,258	0,254	0,258	13	12,9	13	0,115	0,12	1,55	4,17

ini – estimativa inicial; $calc$ – valor calculado; exp – valor experimental

A técnica de caracterização proposta no presente trabalho apresentou resultados satisfatórios na caracterização da mistura ternária analisada.

4.2 Fração de petróleo

Deseja-se agora, avaliar a metodologia proposta neste trabalho na caracterização de uma fração de petróleo real. As propriedades de um corte de nafta de petróleo caracterizado experimentalmente por Kanti *et al.* (1989) são apresentadas na Tabelas 5 e sua análise composicional PNA e HTA é apresentada na Tabela 6. Na Tabela 6, são, também apresentados os resultados da caracterização composicional desta fração de petróleo utilizando a metodologia proposta no presente trabalho.

Tabela 5. Massa Específica (kg/m^3) e viscosidade (mPa.s) de um corte

Propriedade	Temperatura (K)				
	298,15	313,15	333,15	353,15	373,15
Massa Específica (kg/m^3)	763	751	736	720	705
Viscosidade (mPa.s)	0,69	0,58	0,475		

Tabela 6. Composição do corte de nafta de petróleo a 150 °C -162,5 °C - valores calculados e experimentais

Componente base	x_{calc}	x_{exp}	N_{calc}	$\%C_{calc}$	$\%C_{exp}$	erro relativo (%)	
						x	$\%C$
Parafínico	0,523	0,512	8,802	66,69	62,90	2,01	6,03
Naftênico	0,199	0,203	8,480	13,84	17,56	1,90	21,2
Aromático	0,279	0,286	8,348	19,47	19,54	2,23	0,36

$_{calc}$ – valor calculado; $_{exp}$ – valor experimental

As estimativas iniciais adotadas neste estudo de caso foram: componente base parafínico - $x_{inicial} = 0,50$ e componente base naftênico - $x_{inicial} = 0,20$; para a temperatura de ebulição da fração foi adotada a temperatura média dos extremos da faixa de destilação, $T_{eb} = 156,25$ °C. Esta temperatura foi utilizada para determinar o número de átomos de carbono dos componentes base (Tabela 1).

Observando os resultados apresentados na Tabela 6, verifica-se que a metodologia proposta no presente trabalho apresentou resultados satisfatórios para a caracterização HTA (erros da ordem de 2%), mas para a análise PNA o componente base naftênico não apresentou bom resultado em termos do erro relativo (21%). Dois fatores podem estar contribuindo para a falha do método: limitações do modelo de viscosidade de mistura adotado no método e/ou uma não representatividade dos componentes base utilizados. Este último fator poderia ser solucionado pela inclusão de mais compostos no banco de componentes base, como por exemplo, o naftaleno, o di-ciclohexano, etc.

Uma comparação entre os valores calculados de viscosidade e de massa específica e os dados experimentais é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação das massas específicas e viscosidades calculadas e experimentais, que foram utilizadas como entrada para estimativa de composição.

Temp (K)	Massa Específica (kg/m^3)					Viscosidade (mPa.s)		
	293,15	313,15	333,15	353,15	373,15	293,15	313,15	333,15
calculada	757,21	745,06	728,46	711,33	693,60	0,722	0,593	0,469
experimental	763,00	751,00	736,00	720,00	705,00	0,690	0,580	0,475
Erro Percentual	0,76%	0,79%	1,02%	1,20%	1,62%	4,64%	2,24%	1,26%

A estimativa de viscosidade e massa específica calculadas através da metodologia proposta apresentou bons resultados, com erros da ordem de até 1,6% para a massa específica e no máximo 5% para a viscosidade. Este resultado sugere que outros componentes base deverão ser incorporados ao método para uma caracterização PNA mais precisa do corte de nafta analisado.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, propôs-se uma metodologia para a modelagem composicional de uma mistura de hidrocarbonetos, com base em dados de massa específica e viscosidade, e suas variações com a temperatura. Foram definidos três componentes base, representando compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, para representar uma mistura ternária composta por n-tridecano (1), heptil-ciclohexano (2) e o heptil-benzeno (3).

Para realizar os cálculos, foram geradas correlações empíricas para as propriedades físicas de substâncias puras como função do número de átomos de carbono a partir de experimentais. As propriedades correlacionadas incluíam o fator acêntrico, a temperatura crítica e de ebulição, viscosidade dinâmica e volume molar a 25°C. O erro relativo médio obtido nessas correlações foi da ordem de 1,5%, fator que é importante para o desempenho da metodologia.

Outro fator importante da metodologia proposta neste trabalho recai na determinação das propriedades de misturas, principalmente a viscosidade, para a qual foi usado o método UNIFAC-VISCO. Foi observado que o método UNIFAC-VISCO apresentou resultados limitados para a mistura ternária analisada e, portanto, foi realizada uma alteração do modelo, que levou a resultados próximos ao modelo de mistura ideal baseado na

teoria de Eyring. Para o cálculo da massa específica de mistura, foi adotado com sucesso o modelo de solução ideal para o volume molar e a equação de Rackett modificada.

A metodologia adotada apresentou resultados satisfatórios na caracterização composicional PNA e HTA para os uma mistura ternária de C₁₃ e a fração de nafta. Somente a porcentagem de carbonos naftênicos apresentou erros relativos maiores que 10%. Os valores de viscosidade e a massa específica da nafta foram calculados pela técnica com desvios inferiores a 5%. Acredita-se que um aumento no número de compostos base, com a inserção de compostos de famílias de naftalenos, ciclopentanos e até mesmo de algumas famílias com grupos de heteroátomos, por exemplo, deve melhorar os resultados obtidos pela técnica.

6. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS e à UERJ pelo incentivo e oportunidade de desenvolver este trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- 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 Equilibria**, v. 212, n. 1-2, p. 143-164, 2003.
- DUARTE, E.T.F.M.; MIZUTANI, F.T.; XAVIER, G.M.; MELLO, L.F. **Avaliação dos métodos de caracterização PNA para frações de petróleo**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ. 2006. 120 f.
- FARAH, M.A. **Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade**. 2006. 273 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- GLASSTONE S, LAIDLER K J & EYRING H. The theory of rate processes: the kinetics of I chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. New York: McGraw-Hill, 1941.
- GMEHLING, J. C. From UNIFAC to modified PSRK with help of DDB. **Fluid Phase Equilibria** v. 107, p.1-29, 1995.
- HU, S.; ZHU, F.X.X. A general framework for incorporating molecular modelling into overall refinery optimisation. **Applied Thermal Engineering**, v. 21, p. 1331-1348, 2001.
- IOB, A.; ALI, M.A.; TAWABINI, B.S.; ABBAS, N.M. Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-i.r. spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.
- KANTI, M.; ZHOU, H.; YE, S.; BONED, C.; LAGOURETTE, B.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS, P.; MONTEL, F. Viscosity of liquid hydrocarbons, mixtures and petroleum cuts, as a function of pressure and temperature. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 9, p. 3860-3864, 1989.
- LYDERSEN, A. L. **Estimation of Critical Properties of Organic Compounds**. University Wisconsin College of Engineering., Eng. Exp. Report. 3, Madison. EUA, 1955.
- MEDEIROS, J.L.; ARAUJO, O.; SILVA, R.M.C.F. A compositional framework for feed characterization applied in the modeling of diesel hydrotreating processes. In: 17th World Petroleum Congress, 2002, Rio de Janeiro. **Proceedings of the 17th World Petroleum Congress**, Rio de Janeiro: London Institute of Petroleum, 2002. v. 3, p. 419-424.
- MEHROTRA, A.K., MONNERY, W.D., SVRCEK, W.Y. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v.117, p. 344-355, 1996.
- PETRINO, P.J., GASTON-BONHOMME, Y.H., CHEVALIER, J.L.E., Viscosity and density of binary liquid mixtures of hydrocarbons, esters, ketones, and normal chloroalkanes, **J. Chem. Eng. Data**, v. 40, p. 136-140, 1995.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**. 5a. ed. Digital Engineering Library: McGraw-Hill, 2004. 707p.
- QUANN, R.J.; JAFFE, S.B. Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, n.11, p. 2483-2497, 1992.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**. 4a. ed. McGraw-Hill, 1987. 741p.
- RIAZI, M.R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1. ed. Philadelphia: ASTM manual series: MNL50, 2005. 429p.
- RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Prediction of the composition of petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 19, n. 2, p. 289-294, 1980.
- RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 4, p. 1009-1015, 1986.

YAWS, C. L., **Handbook of Physical Properties of Hydrocarbons and Chemicals**, 1. ed. Gulf Publishing Company, 2005.

USE OF VISCOSITY, DENSITY AND THE UNIFAC-VISCO METHOD FOR THE CHARACTERIZATION OF OIL FRACTIONS

Petroleum, the raw material of the oil industry, is extracted from production fields and transferred to refineries, where it is converted to several products. Process engineers are responsible for many activities, with emphasis on refining unit design and the evaluation of alternatives for modifications and innovation bearing in mind the optimization of such unities. To accomplish these tasks, it is necessary to be able to estimate the oil composition and to predict several physical-chemical properties.

In practice, it is difficult to determine oil composition analytically due to its large number of components, especially in intermediate and heavy fractions. Usually, a molecular description of most components in the fraction is made for LPG and gasoline, whereas for heavier fractions it is necessary to infer the composition through properties which can be easily obtained in laboratory, such as refraction index, density and viscosity. The use of this information for the prediction of other properties and of the fraction composition is named Characterization of Oil Fractions and it is customarily performed by correlation methods.

This work presents a method for characterization of petroleum fractions in terms of their PNA composition (Paraffinic, Naphthenic and Aromatic Carbons) and HTA composition (Hydrocarbon Type Analysis - Paraffinic, Naphthenic and Aromatic Hydrocarbons). This method is based on the use of base components with defined molecular structures and known properties, through which the PNA and HTA composition of the fraction is determined; the input data consist of viscosity, density and their variation with temperature. In order to achieve this goal, viscosity models for pure components and mixtures were selected, as well as models for estimation of molar volume. Initial results were very good for compound family determination (HTA), thus showing that the method deserves further development.

characterization, oil fractions, viscosity, density, unifac-visco

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.