

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE PETRÓLEOS PESADOS

Wilcieli Corrêa Barbosa ¹ (Unicamp), Felix Farias (Unicamp), Rubens Maciel Filho ² (Unicamp), Ederson Gratieri (Unicamp), Náldson M. N. Lima (Unicamp), Maria Regina Wolf Maciel ² (Unicamp), Lílían C. Medina (Processos Valoração de Petróleo/CENPES/PDP/TPAP)

¹ wolf@feq.unicamp.br

² maciel@feq.unicamp.br

O cálculo do equilíbrio de fases para petróleo é uma tarefa árdua, devido principalmente à falta de dados experimentais para tais misturas e à necessidade de representação das frações pesadas que são altamente complexas. As misturas de petróleo são compostas por uma grande quantidade de hidrocarbonetos, tornando-se difícil identificar individualmente os componentes e as propriedades necessárias nos cálculos. Em geral, somente é possível fazer uma análise por componente para os compostos mais leves e a fração pesada pode ser caracterizada através da divisão do óleo cru em subfrações com diferentes pontos de ebulição médios, cujas informações são obtidas por meio de um processo de destilação (PEV). Para a predição do comportamento PVT das fases em equilíbrio, procedeu-se, primeiramente, com a caracterização da mistura. Assim, definiu-se um número de pseudocomponentes como sendo representativo da composição de cada faixa. Uma vez escolhidos os pseudocomponentes, é preciso selecionar uma equação de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. A equação de estado mais utilizada nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor é a de Peng-Robinson, pois esta apresenta melhores resultados para o cálculo das propriedades da fase líquida. A regra de mistura usada frequentemente é a de Van der Waals, pois ela é capaz de representar o equilíbrio líquido-vapor com a maioria das equações de estado, sendo também adequada para calcular o comportamento de fases para misturas apolares e pouco polares. Para utilizar as equações de estado, são necessários os valores da temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico de Pitzer (ω) para cada pseudocomponente. Estas informações são obtidas por correlações a partir dos valores do peso molecular (MW) e da densidade relativa (SG). Através da ferramenta desenvolvida, diferentes métodos podem ser utilizados para representação dos componentes pesados por pseudocomponentes e para cálculo de respectivas propriedades. A metodologia orientada a objetos da ferramenta permite fácil manutenção, extensão e inclusão de novos métodos. Os pseudocomponentes gerados pela biblioteca podem ser facilmente inseridos em novos simuladores, facilitando a estimativa das propriedades e cálculos de equilíbrio de fases (líquido-vapor).

Petróleo, Destilação, Pseudocomponentes

1. INTRODUÇÃO

Petróleo Nacional de densidade API inferior a 22 e superior a 10 tem sido classificado pela ANP como “óleo pesado”, cuja densidade é próxima à da água – acima de aproximadamente 920 kg/m³, segundo dados do CEPETRO de 2006. Isto é causado pela grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molar, mais de 15 átomos de carbono por molécula. Essa característica faz com que o refino desses óleos, com tecnologias atuais, resulte em menores quantidades de GLP, gasolina, querosene e diesel, o que reduz o seu valor comercial. O conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle do processo e garantia da qualidade do mesmo.

Misturas de petróleo são complexas e compostas por uma grande quantidade de hidrocarbonetos e alguns não hidrocarbonetos, tornando-se bastante oneroso identificar individualmente os componentes e suas propriedades necessárias nos cálculos. A caracterização da mistura é o primeiro passo para a utilização de equações de estado, na predição do comportamento PVT (pressão, volume, temperatura) das fases em equilíbrio. Os hidrocarbonetos leves até o hexano são facilmente obtidos por análises comuns e suas propriedades conhecidas. O heptano e os componentes mais pesados são reportados como uma fração combinada em razão da complexidade dos métodos analíticos que proporcionam informações adicionais.

A caracterização da fração pesada pode ser feita através da divisão do óleo cru em subfrações com diferentes pontos de ebulição médios, cujas informações são obtidas por meio de um processo de destilação (PEV). Assim, define-se um número de pseudocomponentes como sendo representativo da composição de cada faixa. Os fatores acêntricos e as propriedades críticas de cada subfração são estimados a partir da densidade relativa, do peso molecular, e dos pontos de ebulição usando diferentes correlações conforme demonstrado por PEDERSEN, THOMASSEN e FREDENSLUND (1984). Certo número de dados já se encontra disponível na literatura para cada componente puro (REID et al., 1977), mas, desde que a fração pesada é dividida,

normalmente, em subfrações, como decorrência do ponto de ebulição, a qual pode compreender inúmeros componentes diferentes, é fundamental à estimação dos parâmetros pertinentes para o cálculo do equilíbrio de fases uma função das propriedades medidas em cada subfração.

Uma vez escolhidos os pseudocomponentes, é preciso selecionar uma equação de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. A equação de estado largamente utilizada nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor por apresentar melhores resultados para o cálculo das propriedades da fase líquida é a de Peng-Robinson, (WEI e SADUS, 2000). A regra de mistura mais utilizada e por ser capaz de representar o equilíbrio líquido-vapor com a maioria das equações de estado, sendo também adequada para calcular o comportamento de fases para misturas apolares e pouco polares é a regra de mistura de van der Waals (PENG e ROBINSON, 1976; HAN, LIN e CHAO, 1988).

A fim de simular a destilação em batelada, LANZER (2004) utilizou sucessivos *flashes* não isotérmicos, onde cada um recebe uma pequena quantidade de calor, dependendo do volume de vapor gerado. Os pseudocomponentes gerados devem ser utilizados como informações de entrada no algoritmo de *flash* utilizando a equação de Peng-Robinson.

2. PETRÓLEO

2.1 Curva PEV

Uma análise completa de uma amostra de petróleo não é realizável na prática. Por esta razão, a composição de um dado óleo é aproximada por sua curva de destilação PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). Este método é, basicamente, uma destilação em batelada que usa um grande número de estágios e com alto refluxo para o destilado, de forma que a temperatura em qualquer ponto na curva temperatura-volume representa o verdadeiro ponto de ebulição do material presente naquele ponto de porcentagem de volume evaporado. A simulação das unidades de destilação em refinaria para obtenção de derivados de petróleo depende do conhecimento da curva do Ponto de Ebulição verdadeiro (PEV) do petróleo, a qual é obtida a partir dos métodos ASTM D 2892 e D 5236.

2.1.2 Caracterização do resíduo da destilação PEV

A composição dos petróleos é dada para cada componente puro até C_6 e, por destilação, para cada número de carbonos de C_7 a aproximadamente C_{20} . Entretanto, a maioria dos petróleos contém uma fração pesada a qual não pode ser subdividida por uma destilação PEV padrão. Desde que nenhum ponto de ebulição está disponível, se torna difícil a caracterização desta fração. Assim, são apresentadas na literatura várias tentativas de modo a tornar isto possível. Algumas destas são descritas a seguir.

2.1.2 Pseudo-componentes

Para que uma equação de estado seja de utilidade na modelagem PVT de uma mistura de hidrocarbonetos, deve-se ajustá-la para reproduzir dados experimentais dessa mistura. Isso se deve, além das imprecisões próprias da equação, à complexidade da mistura, o que torna impossível a identificação de todos os componentes da mistura e a determinação de suas propriedades críticas para serem utilizadas nas equações de estado. Para solucionar esse problema agrupam-se todos os elementos acima de um determinado número de carbono em um único componente, chamado de pseudo-componente e, a partir de alguns dados experimentais como peso molecular e a massa específica ou densidade, determinam-se as propriedades críticas desse pseudo-componente através de correlações.

Trabalhar com a quantidade real de componentes da mistura possui dois grandes inconvenientes: os cálculos seriam extremamente demorados em razão da complexidade das equações envolvidas, além da impossibilidade de identificar todos os componentes da mistura com os métodos de destilação e cromatografia disponíveis.

2.2 Equilíbrio Termodinâmico

Diversos processos de importância fundamental na indústria do petróleo colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isso, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema.

O ajuste de equações de estado torna-se muito importante principalmente no cálculo das propriedades da fase líquida de uma mistura bifásica, que representa a maior imprecisão das equações de estado, como Redlich-Kwong (RK), Soave- Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR).

2.3 Equações de Estado

As equações de estado têm um papel importante no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Existem muitas vantagens na utilização de equações de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. Elas podem ser utilizadas para grandes faixas de temperatura e pressão, podendo ser aplicadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados. Elas podem ser utilizadas para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e fase supercrítica sem nenhuma dificuldade conceitual (WEI e SADUS, 2000). Outra grande vantagem apresentada é a possibilidade de se obter soluções analíticas para as equações de estado cúbicas.

PENG e ROBINSON (1976) deram exemplos para prever o comportamento de fases e o comportamento volumétrico de sistemas binários, ternários e multicomponentes, apresentando resultados tão bons ou melhores que os obtidos por Soave-Redlich-Kwong (LANZER, 2004).

As equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são equações simples e precisas, uma vez que requerem pouca quantidade de informação. Portanto, apesar de muitas equações terem sido desenvolvidas, as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são amplamente utilizadas na indústria e frequentemente levam a uma representação mais eficiente do que outras alternativas (WEI e SADUS, 2000).

2.5 Correlações para o cálculo das propriedades críticas

A fim de se calcular o equilíbrio de fases utilizando as equações de estado são necessários dados de temperatura crítica (T_c), de pressão crítica (P_c) e fator acêntrico de Pitzer (ω) para cada componente. Estas informações podem ser obtidas por correlações a partir dos valores do peso molecular (MW) e da densidade relativa (SG), conforme demonstrado por PEDERSEN, THOMASSEN e FREDENSLUND (1984). Assim, algumas correlações são descritas na literatura com o objetivo de conversão destas informações em propriedades críticas.

Nas correlações abaixo, SG é a gravidade específica, T_B é a temperatura média de ebulição, P_B é a pressão onde T_B foi medido, T_{Br} é a temperatura média de ebulição reduzida, P_{Br} é a pressão reduzida, MW é o peso molecular e T_{50} é a temperatura de ebulição do volume médio da subfração.

Correlações de Lee-Kesler (KESLER; LEE, 1976)

$$T_c = 341,7 + 811SG + (0,4244 + 0,1174SG)T_B + (0,4669 - 3,2623SG) \times 10^5 / T_B \quad (1)$$

$$\ln P_c = 8,3634 - 0,0566 / SG - (0,24244 + 2,2898 / SG + 0,11857 / SG^2) \times 10^{-3} T_B + (1,4685 + 3,648 / SG + 0,47227 / SG^2) \times 10^{-7} T_B^2 - (0,42019 + 1,6977 / SG^2) \times 10^{-10} T_B^3 \quad (2)$$

$$w = (\ln P_{Br} - 5,92714 + 6,09648 / T_{Br} + 1,8862 \ln T_{Br} - 0,169347 T_{Br}^6) / \left(\frac{15,2518 - 15,6875 / T_{Br} - 13,4721 \ln T_{Br} + 0,43577 T_{Br}^6}{13,4721 \ln T_{Br} + 0,43577 T_{Br}^6} \right) \quad (3)$$

(para $T_{Br} < 0,8$)

$$w = -7,904 + 0,1352K - 0,007465K^2 + 8,359T_{Br} + (1,408 - 0,01063K) / T_{Br} \quad (4)$$

(para $T_{Br} > 0,8$)

$$MW = -12272,6 + 9486,4SG + (4,6523 - 3,3287SG)T_B + (1 - 0,77084SG - 0,02058SG^2) \times (1,3437 - 720,79 / T_B) \times 10^7 / T_B + (1 - 0,80882SG + 0,02226SG^2) \times (1,8828 - 181,98 / T_B) \times 10^{12} / T_B^2 \quad (5)$$

T_B e T_c são dados em graus Rankine, P_B e P_c são dados em psia e a gravidade específica é dada em 60°F / 60°F. T_{Br} é definido como $T_{Br} = T_B / T_c$ e P_{Br} é definido como $P_{Br} = P_B / P_c$. K é o fator de caracterização de Watson dado por $K = T_B^{1/3} / SG$.

Relações de Cavett (1964)

$$T_c = 768,071 + 1,7134T_{50} - 0,10834 \times 10^{-2} T_{50}^2 + 0,3889 \times 10^{-6} T_{50}^3 - 0,89213 \times 10^{-2} T_{50} API + 0,53095 \times 10^{-6} T_{50}^2 API + 0,32712 \times 10^{-7} T_{50}^2 API^2 \quad (6)$$

$$\log P_c = 2,829 + 0,9412 \times 10^{-3} T_{50} - 0,30475 \times 10^{-5} T_{50}^2 + 0,15141 \times 10^{-8} T_{50}^3 - 0,20876 \times 10^{-4} T_{50} API + 0,11048 \times 10^{-7} T_{50}^2 API + 0,1395 \times 10^{-9} T_{50}^2 API^2 - 0,4827 \times 10^{-7} T_{50} API^2 \quad (7)$$

onde:

$$API = 141,5 / SG - 131,5$$

(8)

T_c é dado em °F, P_c em psia e SG em 60°F / 60°F.

2.6 Destilação

A destilação instantânea de equilíbrio, destilação “flash”, consiste na expansão brusca de uma mistura líquida aquecida. Essa expansão produz, através de uma queda de pressão, a divisão do fluxo em duas fases, uma líquida e outra vapor. A fase vapor se enriquece com os compostos mais voláteis, enquanto acontece o oposto na fase líquida.

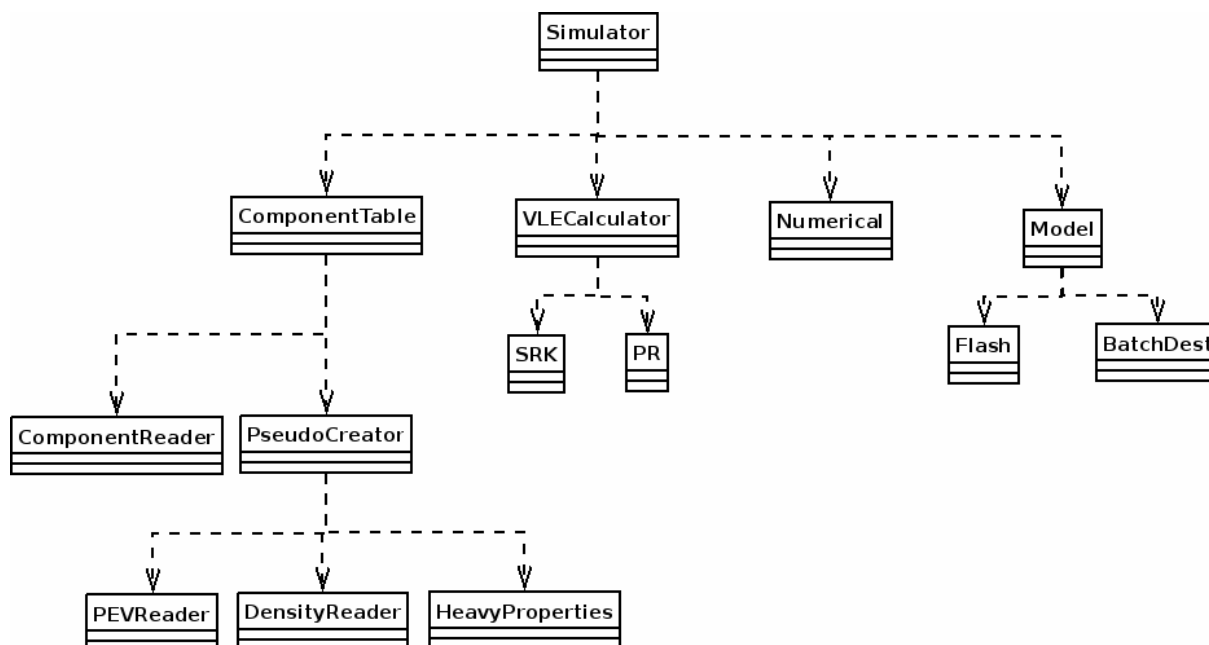
O algoritmo do “flash” consiste no balanço de massa por componentes, no balanço de energia e nas equações do equilíbrio de fases (líquido-vapor). LANZER (2004) utilizou sucessivos *flashes* não isotérmicos para simular a destilação em batelada da gasolina.

3. METODOLOGIA

Foi desenvolvida uma biblioteca de suporte para o Matlab, no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, capaz de discretizar as curvas contínuas de Ponto de Ebulição Verdadeiro e de densidades de uma amostra de petróleo pesado, estimando propriedades físicas e termodinâmicas assim como implementando cálculo de equilíbrio de fases de seus pseudo-componentes. Essa biblioteca é de grande importância no suporte à elaboração de simuladores de processamento deste petróleo, como o caso de colunas de destilação em batelada em estudo pelo grupo.

O serviço básico da biblioteca é realizado pelas classes ComponentTable e VLECalculator. A classe VLECalculator utiliza a ComponentTable para a obtenção das propriedades físicas e termodinâmicas necessárias para a realização de cálculos de equilíbrio para uma dada lista de componentes. Enquanto a tarefa da classe ComponentTable é estimar com a opção de diferentes métodos os parâmetros termodinâmicos necessários.

A classe ComponentTable obtém as propriedades necessárias para componentes leves do petróleo através de tabelas do ComponentReader. Para as frações mais pesadas uma classe PseudoCreator é encarregada de gerar os necessários pseudo-componentes e estimar as respectivas propriedades através dos métodos de petróleo pesado na classe HeavyProperties.



3.1 Leitura da Curva PEV e geração de Pseudo componentes

A curva PEV fornece os valores de volume vaporizado e suas respectivas temperaturas de ebulição, e valores de densidade de cada faixa. O programa lê, primeiramente, os valores de volume vaporizado (%V) e temperatura (T), e gera um vetor de pontos de ebulição correspondentes aos NC pseudocomponentes gerados,

conforme metodologia de espaçamento especificada. Desse modo, foram gerados valores de Temperatura de ebulição para cada volume (T_B vs %V).

3.2 Cálculo da densidade relativa (SG)

Os valores de massa específica, assim como a PEV, podem ser obtidos experimentalmente para cada faixa. Assim, deve-se calcular a densidade relativa de cada faixa, sendo esta uma relação entre a massa específica do produto e a massa específica da água a 4°C. Para cada densidade há, também, um valor de volume vaporizado, não sendo este o mesmo que os volumes dos pseudocomponentes gerados. Assim, torna-se necessário fazer uma interpolação dos dados de densidade, e seus respectivos volumes, com os volumes dos pseudocomponentes gerados pela curva PEV, para obter uma relação entre SG vs %V com os mesmos valores de %V que os gerados da relação T_B vs %V. Esse procedimento nos dá as densidades relativas de cada pseudocomponente e seus respectivos volumes.

3.3 Pressões de ebulição (P_B)

Cada pseudocomponente gerado tem sua temperatura de ebulição, que é a temperatura na qual certa porcentagem de volume foi vaporizada, e sua pressão de ebulição (P_B) que é a pressão onde T_B de cada pseudocomponente foi medido de acordo com procedimento da PEV.

3.4 Cálculos das propriedades críticas

Para calcular as propriedades críticas de cada pseudocomponente, utilizou-se das correlações já descritas no item 2.5. A temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) foram calculadas para cada pseudocomponente, utilizando-se das correlações de *Lee-Kesler* (1976) e *Cavett* (1964). Para o peso molecular (MW) e fator acêntrico (ω) foi utilizada a correlação de *Lee-Kesler*(1976).

No cálculo de T_c e P_c através da correlação de *Cavett* (1964) é necessário o valor de T_{50} , que é a temperatura de ebulição quando 50% do volume já foi vaporizado. Esse valor de T_{50} é obtido também da curva PEV fazendo-se uma interpolação dos valores de T e V dos pseudocomponentes gerados.

4. RESULTADOS

A partir dos pseudocomponentes gerados, suas propriedades críticas são calculadas pelas relações de *Lee-Kesler* (1976) e *Cavett* (1964), a fim de comparar os resultados e escolher a melhor equação para o cálculo de T_c , P_c e ω . Foi usado como base de comparação os dados gerados pelo simulador Hysys, que usou a mesma curva PEV para gerar os pseudocomponentes e calcular suas propriedades.

Os valores de T_B usados nas simulações estão mostrados na Tabela 1.

TABELA 1: Valores de T_B .

T_B (°C)
213,4
266,2
316,8
356,1
485,7
662,2
808,4

Como o peso molecular (MW) varia somente com T_B e SG (equação 5), seu valor independe do método utilizado para T_c e P_c . Há uma pequena variação com relação ao valor gerado pelo Hysys e o calculado, demonstrado na Tabela 2.

TABELA 2: Valores de MW gerados pelo programa e pelo Hysys.

MW Hysys	MW Pseudos Gerados
158,62	168,60
174,70	209,00
221,32	252,30
277,29	288,80
472,98	431,60
746,34	648,00
993,20	835,10

Para o T_c , foram utilizados os métodos de Lee-Kesler (1976) que depende de SG e T_b , e Cavett (1964) que depende de SG e T_{50} . Os resultados obtidos nessa simulação mostraram que Lee-Kesler (1976) representou os valores de forma a se aproximar mais com os obtidos pelo Hysys.

TABELA 3: Valores de T_c gerados pelo programa e pelo Hysys.

T_c Hysys ($^{\circ}C$)	T_c pseudo Gerados Lee-Kesler($^{\circ}C$)
392	407
437	457
482	505
519	542
631	648
773	786

A pressão crítica, P_c , também foi calculada pelos dois métodos, sendo que para Lee-Kesler (1976) P_c depende de SG e T_b , e Cavett (1964) P_c depende de SG e T_{50} . Mais uma vez os melhores resultados foram encontrados para Lee-Kesler, sendo que os melhores resultados foram obtidos para as menores pressões, ou seja, para os componentes mais pesados.

TABELA 4: Valores de P_c gerados pelo programa e pelo Hysys.

P_c Hysys (KPa)	P_c pseudo Gerados Lee-Kesler (KPa)
2075,0	2460,0
1677,8	2080,0
1422,1	1810,0
1287,6	1630,0
896,8	1070,0
518,9	600,0

Para cálculo do fator acêntrico, ω , os dois métodos foram comparados, pois ω varia com SG, T_b , P_b , T_c e P_c , então calculou-se essas propriedades por Lee-Kesler (1976) e Cavett (1964), e depois calculou-se ω pelas equações 15 e 16, dependendo se T_{Br} é maior ou menor que 0,8. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

TABELA 5: Valores de ω gerados pelo programa e pelo Hysys.

ω Hysys	ω pseudo Gerados (Propriedades críticas por Lee- Kesler)
0,5443	0,4948
0,6740	0,6026
0,7969	0,7077
0,8870	0,7912
1,1790	3,4041
1,5436	3,3750

Para os valores das propriedades calculados por Lee-Kesler (1976) os resultados foram muito melhores que os apresentados por Cavett (1964), sendo que os desvios aumentam quando T_{Br} é maior que 0,8.

5. CONCLUSÃO

A ferramenta desenvolvida facilita a modelagem e o desenvolvimento de simuladores, abstraindo o seu utilizador dos cálculos, correlações e modelos de equilíbrio entre os componentes reais e os pseudo-componentes no tratamento de sistemas de petróleo pesado através de curvas experimentais de PEV e densidade.

6. AGRADECIMENTOS

ao CENPES/PETROBRÁS

7. REFERÊNCIAS

- PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A.. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 23, p. 163-170, 1984.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill Book Co, 4a ed., 1987
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J.. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, v. 46, p. 169-196, 2000.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 15, p. 59, 1976.
- HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C.. Vapour-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 43, p. 2327, 1988.
- LANZER, Thiago. Utilização de um modelo termodinâmico preditivo para a obtenção de propriedades físico-químicas da gasolina, **Dissertação de mestrado, 2004** – Curitiba, PR
- KESLER, M. G.; LEE, B. I.. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Process**, v. 55, p. 153-158, 1976.
- HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C.. Vapour-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 43, p. 2327, 1988
- SOAVE, G.. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chem. Eng. Sci.**, v. 27, p. 1197, 1972.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S.. On the thermodynamics of solutions. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, p. 233, 1949.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.