

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM DE DENSIDADE DE N-ALCANOS A ALTAS PRESSÕES ATRAVÉS DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS E NÃO-CÚBICAS

AUTORES:

Frederico Ribeiro do Carmo, Hosiberto Batista de Sant'Ana e Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Ceará – Departamento de Engenharia Química.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

MODELAGEM DE DENSIDADE DE N-ALCANOS A ALTAS PRESSÕES ATRAVÉS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS E NÃO-CÚBICAS.

Abstract (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

In this work, three equations of state were studied to predict the density of n-alkanes at high-pressures. Two of these equations were of type cubic equations (Peng-Robinson and Soreide volume translation for Peng-Robinson). The other equation was a non-cubic equation that comes from mechanical statistics (PC-SAFT). The best results were of the PC-SAFT equation with absolute relative mean deviation of 2.52 %, followed by Soreide with 4.97% and Peng-Robinson with 10.23%.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento na demanda de petróleo associada à segurança energética dos países tem levado a exploração, cada vez mais, a fronteiras de difícil acesso como, por exemplo, ao mar, em lâminas de água profundas e ultra-profundas e a ambientes inóspitos como o continente Antártico. Este esforço tem resultado no aumento das reservas, insuficientes, porém, para compensar o aumento no consumo (MARTINS, 2009). Tais reservas encontram-se, muitas vezes, em condições elevadas de temperatura e pressão.

As maiores descobertas de petróleo, no Brasil, foram feitas recentemente pela Petrobrás na camada pré-sal localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, onde se encontrou grandes volumes de óleo leve. Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo já identificado no pré-sal tem uma densidade de 28,5° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre. São características de um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado (MARTINS, 2009).

No projeto de perfuração, exploração e produção de petróleo dados de propriedades volumétricas e de transporte dos fluidos petrolíferos são necessários. No entanto, as condições de temperatura e pressão dos poços de petróleo do pré-sal são extremas, o que encarece os projetos de engenharia.

Para se modelar com maior precisão as propriedades de transportes diversas equações foram propostas. Com isso, o intuito deste trabalho foi analisar três equações de estado para cálculo de densidade de 15 n-alcenos (C_6 – C_{20}) a altas pressões com o intuito de se aperfeiçoar os projetos de engenharia.

Neste trabalho, considerou-se como altas pressões toda pressão acima de 1MPa (10 bar).

2. METODOLOGIA

Equações de estado (EDE) são, para substâncias puras, relações matemáticas entre volume, pressão e temperatura. Para misturas as EDE's, além disso, incluem composição. Com as EDE's podem-se calcular diversas propriedades energéticas, como entalpia, por exemplo. Como também, propriedades volumétricas, como densidade. Neste trabalho, trabalhou-se com três equações de estado, sendo duas delas cúbicas: Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) e a equação de Peng-Robinson com translação de volume sugerida por Soreide (Soreide, 1989). A outra equação utilizada

neste trabalho é uma equação não-cúbica e fundamentada na mecânica estatística, esta equação é nomeada por *Perturbed Chain Statistical Fluid Theory*, mais conhecida como PC-SAFT (Gross e Sadowski, 2001).

2.1. Equação de Peng-Robinson (PR)

A equação de PR apresenta a seguinte estrutura, no caso de substâncias puras, juntamente com seus parâmetros:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

onde P, V e T são a pressão, volume e temperatura, respectivamente. Os parâmetros “a” (2) e “b” (3) são função da temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω), propriedades essas características de cada componente.

$$a = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (2)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

onde R é a constante dos gases ideais e T_r é a temperatura reduzida (T/T_c).

2.2. Translação da equação de Peng-Robinson sugerida por Ungerer-Batut (UB-PR)

A técnica da translação de volume baseia-se na subtração do volume calculado pela equação de estado “normal” com um parâmetro, “c”, de correção (4). O efeito desta modificação sobre o volume molar do vapor é geralmente insignificante devido ao seu alto valor relativo ao líquido.

$$V_{CORRIGIDO} = V_{EDEC} - c \quad (4)$$

Soreide (1989) sugere outras expressões para o termo S_E sugerido por Jhaveri-Youngren (1984):

$$S_E = \frac{c}{b} \quad (5)$$

onde b, é o parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson.

Para componentes leves, como CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , para temperaturas maiores que a temperatura crítica uma relação linear entre s e a temperatura reduzida foi proposta a equação (De Sant’Ana *et al.*, 1998):

$$s = a_1 + a_2 \cdot T_r \quad (6)$$

Para compostos intermediários: C₃H₈, i-C₄H₁₀, n- C₄H₁₀, i-C₅H₁₀, n-C₅H₁₀, C₆H₁₀, benzeno, ciclohexano, 2,3-dimetilpentano, e 2,2-dimetilpentano, Soreire propôs uma expressão função da temperatura reduzida.

$$s = |T_r - a_1|^{a_2} + a_3 + a_4 \cdot \omega + a_5 \cdot e^{[a_6 \cdot (T_r - 1)]} \quad (7)$$

2.3. Equação PC-SAFT

Na equação PC-SAFT, as moléculas são consideradas como sendo cadeias formadas por segmentos esféricos, nos quais o potencial dos pares de segmentos, na cadeia, são dados por um potencial “square-well” sugerido por Chen e Kreglewski (1977) (Nitchita *et al*, 2008). Para moléculas não associativas, três parâmetros são necessários, para substâncias puras: o número de segmentos por cadeia (m), o parâmetro de energia do segmento (ε/k) e o diâmetro do segmento (σ). No cálculo do fator de compressibilidade (Z), além do da contribuição do gás ideal (Z^{id}) é levada em consideração a contribuição da cadeia rígida (Z^{hc}) e das forças de ligação (Z^{dips}), como mostrado na equação (7).

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (7)$$

A equação completa e sua metodologia de cálculo podem ser encontradas na íntegra no artigo publicado por Gross e Sadowski (2001).

2.4. “Dados experimentais”

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram retirados da literatura. Na Tabela 1 seguem as referências, ranges de temperatura e pressão e número de dados experimentais (N_{EXP}) para os respectivos n-alcanos estudados.

Tabela 1 - Dados Experimentais utilizados neste estudo.

n-Alcano	N_{EXP}	Range de Pressão (MPa)	Range de Temperatura (K)	Referência
C ₆	94	2-67	310-510	Stewart <i>et al</i> (1954)
C ₇	70	5-500	303-573	Doolittle (1964)
C ₈	18	50-190	298-348	Caudwell <i>et al</i> (2009)
C ₉	67	5-500	303-573	Doolittle (1964)
C ₁₀	82	20-201	298-473	De Sant’Ana (2000)
C ₁₁	70	5-500	303-573	Doolittle (1964)

C ₁₂	72	34-689	310-408	Cutler <i>et al</i> (1958)
C ₁₃	70	5-500	303-573	Doolittle (1964)
C ₁₄	51	20-140	293-433	Khasanshin <i>et al</i> (2002)
C ₁₅	63	34-654	310-408	Cutler <i>et al</i> (1958)
C ₁₆	106	5-140	298-433	Khasanshin <i>et al</i> (2009)
C ₁₇	60	5-500	303-523	Doolittle (1964)
C ₁₈	48	34-551	333-408	Cutler <i>et al</i> (1958)
C ₁₉	99	10-149	313-383	Dutour <i>et al</i> (2000)
C ₂₀	50	5-500	373-523	Doolittle (1964)

A massa molar e as propriedades críticas utilizadas foram retirados de Reid *et al* (1987) e os parâmetros da equação PC-SAFT de Gross e Sadowski (2001).

3. Resultados e Discussão

As três equações foram aplicadas em todas as condições de temperatura e pressão mostradas na Tabela 1. Para o cálculo das duas equações cúbicas (PR e Soreide-PR) utilizou-se o software EOSC 1.0 (Carmo *et al*, 2010). Já para os cálculos com a equação PC-SAFT, criou-se um código em Pascal orientado ao objeto (Delphi 7).

As três equações foram avaliadas através da média dos desvios relativos absolutos :

$$MDRA(\%) = 100 \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (8)$$

onde os sobrescritos “exp” e “calc” representam as densidades experimentais e calculadas pelas equações, respectivamente. Na Tabela 3 é mostrado os MDRA’s para cada equação para os respectivos n-Alcanos.

Na Figura 1 é mostrado comportamento do n-C₂₀ e as densidades preditas pelas equações estudadas, todos os outros hidrocarbonetos estudados apresentaram o mesmo comportamento em relação às equações estudadas. Sendo apenas diferentes seus respectivos desvios.

Tabela 2 - Média dos Desvios Absolutos das Equações Estudadas.

n-Alcano	Média dos Desvios Relativos Absolutos (%)		
	PR	Soreide-PR	PC-SAFT
C ₆	3,08	1,59	0,69
C ₇	2,64	2,45	1,63
C ₈	7,36	4,05	2,25
C ₉	3,83	2,68	2,50
C ₁₀	3,76	2,31	5,21
C ₁₁	7,41	2,88	1,97
C ₁₂	12,12	5,21	4,03
C ₁₃	9,71	3,68	1,61
C ₁₄	12,88	4,81	1,59
C ₁₅	12,10	3,57	3,42
C ₁₆	8,42	1,81	0,96
C ₁₇	7,52	5,12	4,76
C ₁₈	23,29	14,84	1,69
C ₁₉	11,35	1,25	1,37
C ₂₀	20,85	14,97	2,32
MÉDIA	10,23	4,97	2,52

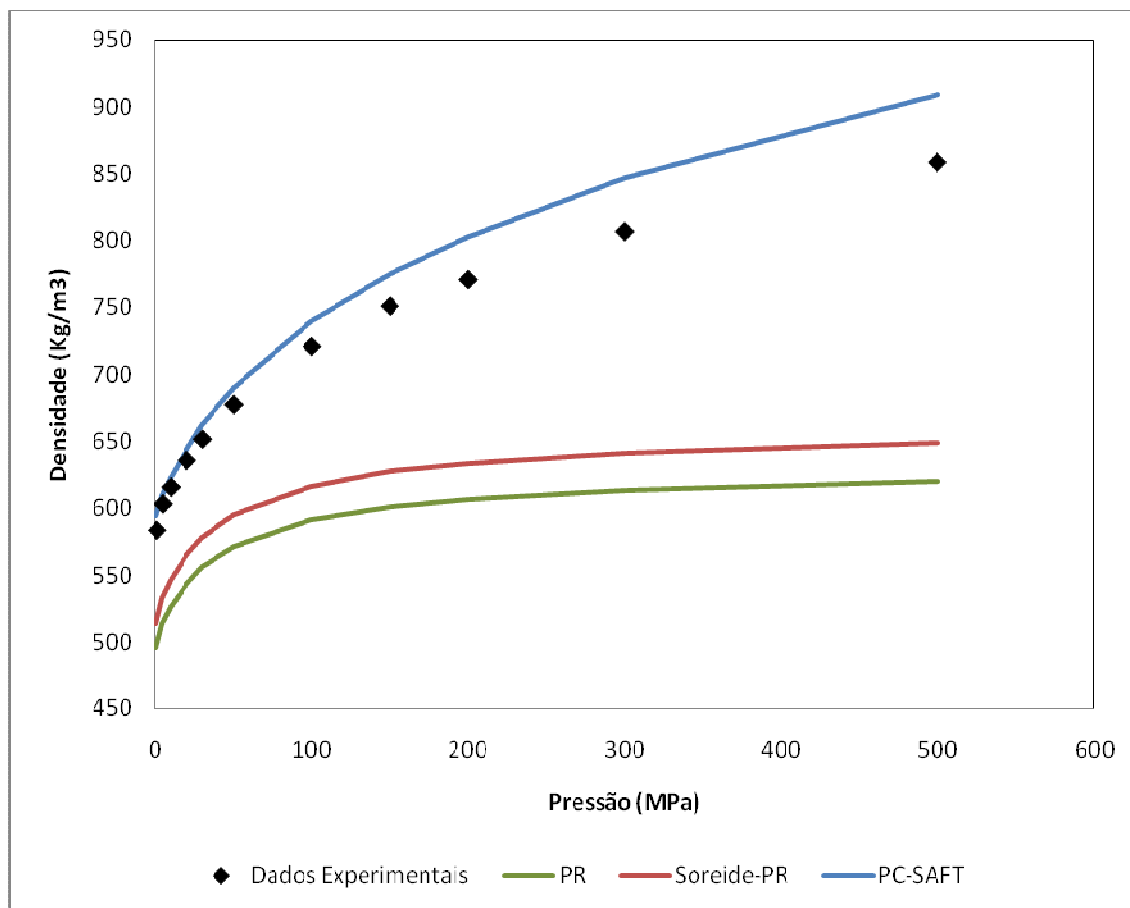


Figura 1 - Densidade do nC₂₀ a 573,15 K.

Conclusões

A partir dos resultados apresentados observa-se o quanto superior é a equação PC-SAFT em relação às outras cúbicas estudadas. A translação de Soreide para a equação de Peng-Robinson realmente contribuiu para uma melhoria na predição de densidade de n-Alcanos a altas pressões, como observado neste estudo. A equação PC-SAFT foi superior em todos os casos estudados, com exceção para o n-C₁₀, onde a equação de Soreide-PR apresentou considerável predição quando comparada com a PC-SAFT.

Apesar de sua complexidade, a equação PC-SAFT foi a equação que apresentou resultados bem superiores quando comparada com as outras equações estudadas, sendo assim a equação sugerida pelos autores para a predição de densidade a altas pressões de n-alcanos.

Agradecimentos

À ANP/PRH/31 pela bolsa de mestrado concedida.

Referências Bibliográficas

Carmo, F.R., de Sant'Ana, H.B., Cartaxo, S.J.M. Elaboração de Ferramenta Computacional para Cálculos Termodinâmicos de Substâncias Puras Utilizando Equações Cúbicas de Estado. In: COBEQ 2010, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do COBEQ 2010, 2010. v. 1. p. 7531-7538.

Caudwell, D.R., Trusler, J.P.M., Vesovic, V., Wakeham, W.A. Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressure up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 359-366, 2009.

Chen, S.S., Kreglewski, A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 1048-1052, 1977.

Cutler, W.G., McMickle, R.H., Webb, W., Schiessler, R.W. Study of Compressions of Several High Molecular Weight Hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*, 29, 727-740, 1958.

De Sant'Ana, H. B., Ungerer, P., De Hemptinne, J. C., "Evaluation of Improved Volume Translation for the Prediction of Hydrocarbon Volumetric Properties", *Fluid Phase Equilibria*, 154, 2, 193-204, 1999.

De Sant'Ana, H. B. Medidas experimentais e modelagem das propriedades volumétricas e de transportes de hidrocarbonetos líquidos e de gás à alta pressão, *Université Blaise Pascal*, 2000.

Dutour, S., Daridon, J.L., Lagourette, B. Pressure and Temperature Dependence of the Speed of Sound and Related Properties in Normal Octadecane and Nonadecane, *International Journal of Thermophysics*, 21, 173-184, 2000.

Gross, J., Sadowski, G. *Industrial Engineering Chemical Resources*, 40, 1244-1260, 2001.

Khasanshin, T.S., Samuilov, V.S., Shchemelev, A.P. The Thermodynamic Properties of n-Tetradecane in Liquid State, *Thermophysical Properties of Materials*, 40, 207-211, 2002.

Khasanshin, T.S., Samuilov, V.S., Shchemelev, A.P. Determination of the Thermodynamic Properties of Liquid n-Hexadecane from the Measurements of the velocity of sound, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 82, 149-156, 2009.

Martins, J. M. F. Reservatórios Estratégicos de CO₂ para futuro uso em projetos de recuperação avançada de petróleo e armazenamento geológico de CO₂ no Brasil, *Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*, 2009.

Miyamoto, H., Uematsu, M. (p, ρ , T) Properties for n-Butane in the temperature range from 280 K to 380 K at pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 588-593, 2007

Peng, D. Y. , Robinson, D. B., A New two-constant Equation of State, *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, 15, 59-64, 1976.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

Stewart, D.E., Sage, B.H., Lacey, W.N. Volumetric Behavior of n-Hexane in Liquid Phase, *Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 2529-2530, 1954.

Soreide, I. Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from Cubic Equation of State, *PhD Thesis, UNIT-NTH, Trondheim, Noruega*, 1989.