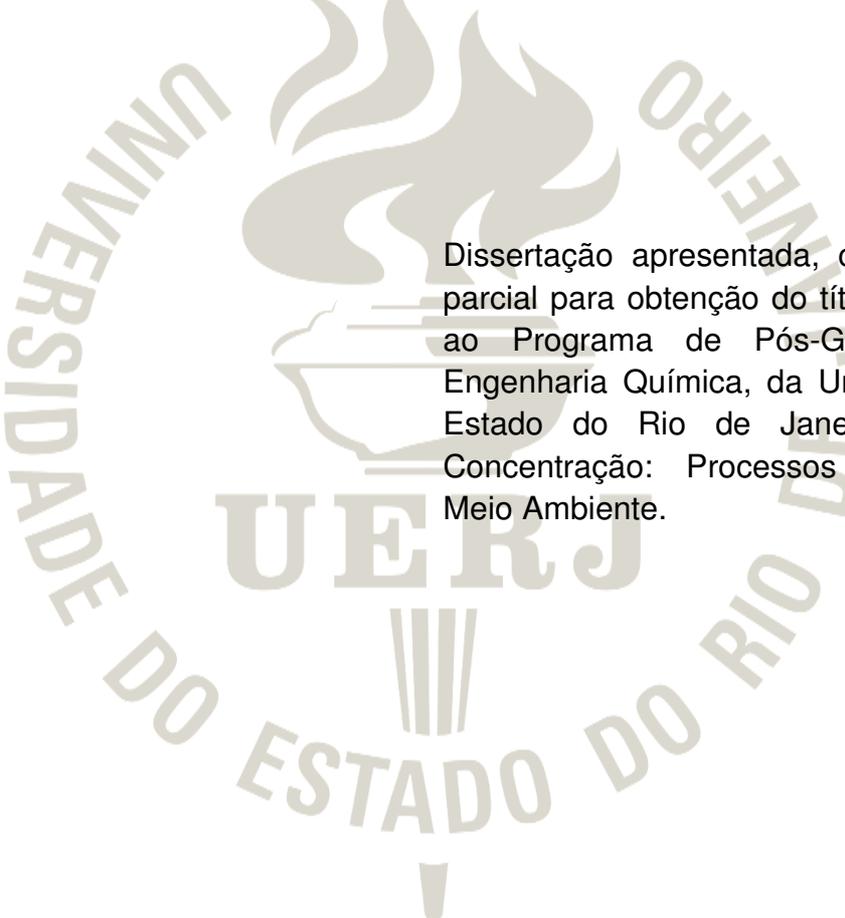


Caroline Pinheiro Marques de Moraes

**Modelagem do Equilíbrio de Fases entre Hidrocarbonetos
Leves e Pesados**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Zaida e Morais, que souberam que a melhor forma de alcançar a vida eterna é através dos ensinamentos passados aos seus descendentes. Serei eternamente grata pelo que investiram em mim e em como investiram.

Aos meus irmãos, Clarissa e José, que sempre foram os meus melhores amigos. Neles eu sempre pude confiar. Neles eu sempre irei me espelhar.

À Camila, minha filha, que dentre centenas de caminhos sempre me ilumina o melhor. Objetivo e felicidade em forma de gente. Criança que me faz chorar de alegria e orgulho: esse mestrado – assim como todos os passos que dei desde o seu nascimento – foi feito pensando em você.

Ao meu amigo psicodélico, Maurieli: por vezes fonte de inspiração, por outras, fonte de dispersão (é inevitável e essencial...), mas sempre, fonte de amor. Um sonho realizado não dá a mesma satisfação se não for compartilhado.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Paredes e Rodrigo, que desmitificaram completamente toda a imagem que muitos haviam pintado sobre “orientadores de mestrado”. Obrigada pelo ótimo convívio e pelo exemplo de profissionalismo e amor ao trabalho.

Aos colegas de trabalho da ANP, que muito me incentivaram a dedicar mais tempo ao mestrado.

À minha amiga e quase doutora Ana Cecília, que apesar de distante, compartilhou comigo tudo o que aprendeu durante seus anos dedicados à iniciação científica, mestrado e doutorado. Sem saber, me deu forças e muito ânimo para seguir em frente.

A experiência nunca falha, apenas as nossas opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer.

Leonardo da Vinci

RESUMO

Morais, Caroline Pinheiro Marques. *Modelagem do Equilíbrio de Fases entre Propano e Hidrocarbonetos Pesados*, 2009, 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

O comportamento de fases para sistemas binários com um hidrocarboneto leve e um pesado é muito importante tanto para o projeto real de um processo quanto para o desenvolvimento de modelos teóricos. Para atender a crescente demanda por informação experimental de equilíbrio de fases a altas pressões, o objetivo deste estudo é obter uma metodologia que substitua parcialmente ou maximize a pouca informação experimental disponível. Para isto propõe-se a modelagem do equilíbrio de fases em misturas de hidrocarboneto leve com um pesado, sem o conhecimento da estrutura molecular do pesado, inferindo-se os parâmetros do modelo a partir da modelagem de dados de ponto de bolha obtidos na literatura. Esta metodologia implica não só na descrição do equilíbrio de fases de um sistema como na estimação das propriedades críticas do pesado, de difícil obtenção devido ao craqueamento destes a altas temperaturas. Neste contexto, este estudo apresenta uma estratégia que estima indiretamente as propriedades críticas dos compostos pesados. Para isto, foram correlacionados dados experimentais de ponto de bolha de misturas binárias contendo um hidrocarboneto leve e um pesado, usando-se dois modelos: o de Peng-Robinson e o TPT1M (Teoria da Polimerização Termodinâmica de primeira ordem de Wertheim modificada). Os parâmetros ajustados com o modelo de Peng-Robinson correspondem diretamente às propriedades críticas do composto pesado, enquanto os ajustados com o modelo TPT1M foram usados para obtê-las. Esta estratégia fornece parâmetros dependentes do modelo, porém permite o cálculo de outras propriedades termodinâmicas, como a extrapolação da temperatura dos dados estudados. Além disso, acredita-se que a correlação dos parâmetros obtidos com as propriedades críticas disponíveis ajudará na caracterização de frações pesadas de composição desconhecida.

Palavras-chave: petróleo, equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, ponto de bolha, propriedades críticas.

ABSTRACT

The phase behavior of binary systems with a light hydrocarbon and a heavy one is very important both for the design of a process and the development of theoretical models. To meet the growing demand for information from experimental phase equilibria at high pressures, this study aims to obtain a methodology to replace partially or maximize the little experimental data available. Therefore it is proposed to model the phase equilibria in hydrocarbon mixtures with a heavy compound, without the knowledge of its molecular structure, inferring the model parameters from the data modeling of bubble point from the literature. This methodology involves not only the description of phase equilibrium of a system as the estimation of critical properties of heavy hydrocarbons, difficult to obtain due to its cracking at high temperatures. In this context, this work presents a strategy that indirectly estimates critical properties of heavy compounds. Here, bubble point experimental data of binary mixtures containing a light HC and a heavy one are correlated by using a TPT1 (Wertheim's first order thermodynamic polymerization theory) model of freely joined tangent spheres employing the square-well potential with variable well width as segment interaction potential. The fitted parameters are used in order to obtain the heavy compound critical properties. The Peng-Robinson model was also used for comparison. This strategy provides model dependent parameters, but allows the calculation of other thermodynamic properties, i.e. temperature extrapolation of the studied data. Besides, the correlation of the obtained parameters with available critical properties will help in the characterization of the heavy fractions.

Keywords: petroleum, high pressure liquid-vapor equilibria, bubble point, critical properties.

Sumário

Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica	5
1.1 Famílias de Hidrocarbonetos no Petróleo.....	5
1.2 Representação de frações pesadas como pseudocomponentes puros.....	7
1.3 Pseudo-componentes e o Princípio da Congruência	10
1.4 Cálculo do ponto de bolha	11
1.4.1 Algoritmo de Ponto de Bolha	11
1.4.2 Equações de Estado para o Cálculo de Ponto de Bolha de Misturas Envolvendo Hidrocarbonetos	13
1.4.2.1 Modelo de Peng-Robinson e Regra de Mistura e Combinação Clássicas	15
1.4.2.2 Modelo TPT1M – Teoria de Polimerização Termodinâmica Modificada.....	17
1.5 Estimação de parâmetros	18
1.6 Métodos para estimar propriedades físicas de frações pesadas.....	19
1.6.1 Cavett (1962).....	19
1.6.2 Lee e Kesler (1976).....	20
1.6.3 Mathews, Roland e Katz (1942).....	21
1.6.4 Riazi e Daubert (1980).....	22
1.6.5 Lin e Chao (1984).....	22
1.6.6 Riazi e Daubert (1987).....	25
1.6.7 Winn-Sim-Daubert (1980).....	27
1.6.8 Watansiri-Owens-Starling (1985).....	27
1.6.9 Fator crítico de compressibilidade (Z_c).....	28
1.6.10 Edmister (1958).....	29
1.6.9 Whitson (1982).....	30
Capítulo 2 – Metodologia	31
2.1 Sistemas estudados.....	32
2.2 Funções objetivos.....	39
2.3 Estratégia de ajuste.....	43
2.4 Metodologia de minimização.....	45
Capítulo 3 – Resultados e Discussões	46
3.1 Descrição dos dados de pressão de bolha	46

3.2	Correlação dos parâmetros estimados com os valores esperados.....	67
Capítulo 4 - Conclusões	71
Capítulo 5 - Sugestões	72
Referências	73
Apêndice 1 – Métodos para determinação de propriedades críticas.....		78
Apêndice 2 – Hidrocarbonetos pesados estudados		89
Apêndice 3 – Trabalho do COBEQ 2008.....		92
Apêndice 4 – Trabalho do Equifase 2009		101

Introdução

O comportamento de fases para sistemas binários com um hidrocarboneto leve e um pesado é muito importante tanto para o projeto real de um processo quanto para o desenvolvimento de modelos teóricos. Tais dados também podem ser usados para obter parâmetros para diferentes tipos de modelos termodinâmicos como equações de estado, métodos de contribuição de grupos e cálculos de simulação molecular, modelos que podem ser usados em novas previsões (Nanu *et al.*, 2003).

Medidas experimentais de equilíbrio de fases são caras e difíceis de serem obtidas, por isso deve-se maximizar a informação e compreensão de um sistema particular que pode ser obtido de uma quantidade mínima de experimentos (Raal; Mühlbauer, 1997). Tais medidas experimentais englobam a determinação dos pontos de bolha e orvalho.

O ponto de bolha é a temperatura em que aparece a primeira bolha de vapor quando um líquido é aquecido a pressão constante ou é a pressão em que esta aparece quando a pressão de um líquido é reduzida a temperatura constante. O ponto de orvalho é a temperatura em que condensa a primeira gota de líquido quando um vapor é resfriado a pressão constante ou é a pressão em que em que esta condensa quando um vapor é pressurizado a temperatura constante (fora da região de condensação retrógrada).

Nanu *et al.* (2003) consideram sistemas binários de parafinas curtas e longas como modelo para misturas de oligômeros em solventes de baixa massa molar, de interesse para o projeto de desparafinação numa planta de polímeros. Já existem na literatura muitos dados de sistemas com alcanos de cadeia longa e curta, porém existem poucos dados publicados para cadeias ramificadas. Além disso, a maioria foi obtida para temperaturas baixas e altas concentrações do solvente, fazendo-se necessária a obtenção de dados de equilíbrio em uma faixa mais ampla de temperatura, composição e pressão.

Tobaly *et al.* (2004) também apontam para a necessidade de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias para determinar parâmetros de modelos termodinâmicos, para calibrá-los e testá-los para serem usados em simuladores de processos.

A extração com fluido supercrítico é um processo cada vez mais considerado e pesquisado para recuperação e fracionamento de derivados de petróleo (Joyce *et al.*, 1997), aumentando a demanda por dados de equilíbrio acima do ponto crítico do solvente.

Poot *et al.* (2003 e 2004) investigaram o comportamento de fases de componentes de petróleo leve, pois o comportamento das fases de sistemas de componentes de petróleo e diamantóides é importante para a recuperação de fluidos de reservatório hiperbáricos. A produção desses reservatórios pode ser dificultada pela precipitação de diamantóides sólidos, como adamantano e diamantano, em oleodutos e até no próprio reservatório. Estes compostos naftênicos são chamados diamantóides porque sua estrutura de carbono é a mesma apresentada na menor unidade que se repete na estrutura do diamante (Ford, 1976).

Mesmo para o estudo de um sistema ternário, Gregorowicz *et al.* (1992) apontam para a necessidade de informações experimentais dos subsistemas binários para descrever o fenômeno quantitativamente por meio de equações de estado.

O equilíbrio líquido-vapor de sistemas gás-betume também é importante para a recuperação do betume e aprimoramento do processo. Han *et al.* (1998) verificaram que o propano supercrítico dissolvido no betume, além de diminuir sua viscosidade, pode extrair os componentes leves dos pesados. Este procedimento também é aplicado em areias betuminosas.

Uma das maneiras de se extrair mais produtos de maior valor agregado de correntes residuais, como o resíduo de vácuo (RV), é utilizando o processo de desasfaltação a propano, que se trata de um processo de extração que utiliza propano pressurizado como solvente (Perissé, 2007). A desasfaltação a propano é um processo de extração líquido-líquido para separar do resíduo de vácuo as resinas e asfaltenos, porém estuda-se a possibilidade de usar propano em estado

supercrítico para uma maior recuperação de frações oleosas do resíduo de vácuo. Utilizando o propano supercrítico pode-se diminuir os gastos de energia e aumentar a produtividade (Koroishi, 2007).

No presente estudo optou-se por modelar o ponto de bolha isotérmico de misturas envolvendo solventes leves e solutos pesados, típicos do processo de desasfaltação a propano. Esse procedimento experimental é o de mais simples determinação para sistemas em alta pressão.

Para atender a tal demanda, o objetivo deste estudo é obter uma metodologia que substitua parcialmente ou maximize a pouca informação experimental disponível de equilíbrio de fases. Para isto propõe-se a modelagem do equilíbrio de fases em misturas de hidrocarboneto leve (solvente) com um pesado (soluto), sem necessariamente conhecer a estrutura molecular do soluto, cujos parâmetros do modelo são inferidos a partir da modelagem de dados de ponto de bolha obtidos na literatura.

A metodologia proposta no presente estudo implica não só na descrição do equilíbrio de fases de um sistema como na estimação das propriedades críticas do pesado, de difícil obtenção devido ao craqueamento dos hidrocarbonetos pesados a altas temperaturas. Sendo este objetivo específico alcançado, será possível estimar propriedades críticas para frações reais de petróleo de composição desconhecida, já que estas não podem ser estimadas por métodos de contribuição de grupos, que pressupõem o conhecimento da estrutura da molécula.

No Capítulo 1 desta dissertação é apresentada a revisão bibliográfica necessária para este estudo, compreendendo Famílias de Hidrocarbonetos no petróleo, Pseudocomponentes, Princípio da congruência, obtenção de dados experimentais de artigos, métodos experimentais sintéticos e analíticos, métodos experimentais de Ponto de Bolha, Equações de estado utilizadas para o cálculo do ponto de orvalho (Equações cúbicas e de Teoria de perturbação), Algoritmo de ponto de bolha e Método numérico utilizado.

No Capítulo 2, apresenta-se a abordagem metodológica utilizada. Como os sistemas estudados, a modelagem termodinâmica, o algoritmo de ponto de bolha, o método numérico híbrido utilizado e a estrutura de análise dos resultados.

No Capítulo 3, os resultados são apresentados e avaliados conforme os sistemas estudados, modelos usados e parâmetros obtidos, assim como sua significância, conforme análise dos resultados.

No Capítulo 4 e 5 disserta-se, respectivamente, sobre o que foi concluído no presente estudo e o que é sugerido para novas pesquisas a partir da mesma metodologia.

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

1.1 Famílias de Hidrocarbonetos no Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, que consiste predominantemente de hidrocarbonetos, divididos entre as seguintes famílias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. Em menor quantidade, incidem os derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e organo-metálicos, divididos entre asfaltenos e resinas.

As parafinas, também conhecidas como alcanos, apresentam fórmula geral C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono. Esta família de compostos pode ainda ser dividida em dois grupos: normais (n -parafinas) e iso-parafinas e, por apresentarem apenas moléculas saturadas, são mais termicamente estáveis que as demais famílias presentes na mistura que compõe o petróleo. As parafinas mais usualmente encontradas em petróleos apresentam cadeias que variam de um a quarenta átomos de carbono (C1 a C40) e representam até 20% em volume (RIAZI, 2005).

Assim como as parafinas, as olefinas não são cíclicas, porém são formadas por moléculas insaturadas que podem conter múltiplas ligações duplas e/ou triplas, caracterizando-se assim como compostos mais instáveis que as parafinas. Por conta disto, esta família de moléculas é usualmente encontrada em baixas composições volumétricas (apenas traços) nos petróleos crus. Entretanto, seu teor pode ser significativamente alterado durante o processamento do petróleo cru devido às reações de craqueamento (RIAZI, 2005).

Naftênicos, ou cicloalcanos, são hidrocarbonetos cíclicos saturados (C_nH_{2n}). Estudos termodinâmicos mostram que anéis naftênicos com cinco ou seis carbonos são os mais estáveis. A quantidade de cicloalcanos no petróleo pode chegar a 60% em volume (RIAZI, 2005).

Os aromáticos também são hidrocarbonetos cíclicos, porém insaturados. Devido à ressonância em suas ligações, estes compostos são relativamente estáveis. Todos os tipos de petróleo contêm compostos aromáticos, porém petróleos pesados costumam conter maior quantidade, devido à grande presença de poliaromáticos. (RIAZI, 2005)

Ainda, é muito comum, em frações pesadas de petróleo, ter anéis naftênicos e aromáticos lado a lado, como monoaromáticos com um ou dois anéis naftênicos.

Resinas e asfaltenos são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e as resinas são mais solúveis, mas também são muito polares (ZÍLIO e PINTO, 2002). As resinas possuem estrutura parecida com a dos asfaltenos, no entanto, são compostos de menor aromaticidade (CARVALHO *et al*, 2003)

Para todas essas famílias, o número de isômeros aumenta significativamente com o aumento do número de átomos de carbono por causa do aumento das possibilidades de arranjos estruturais. Em outras palavras, quanto mais pesada for a mistura, muito mais complexa sua composição (RIAZI, 2005).

Exemplos de misturas pesadas de hidrocarbonetos são, além das encontradas em petróleos com grau API baixo, aquelas oriundas do processamento ou refino destes, como o resíduo de vácuo (RV) – produto da destilação a vácuo, composto por hidrocarbonetos que não se vaporizam em nenhuma das torres de destilação (atmosférica e a vácuo) sem antes se decomporem – e o asfáltico (RASf), obtido do fundo da torre de desasfaltação a propano (PERISSÉ, 2007).

Ao contrário das frações de C₁ a C₅, que são bem caracterizadas e possuem todas as propriedades bem estudadas e conhecidas, a caracterização de um óleo cru lida com o uso de dados laboratoriais para representar a mistura em termos de uma mistura contínua ou definida.

Uma técnica de caracterização bastante usada para crus é representar as frações de hidrocarbonetos - plus (C₇₊) em termos de vários cortes de faixa de ebulição próximos, chamados pseudocomponentes (ou pseudofrações) com composição e parâmetros de caracterização conhecidos.

1.2 Representação de frações pesadas como pseudocomponentes puros

A maneira mais precisa para estimar uma propriedade de uma mistura é sabendo a composição exata da mesma. Porém, esta caracterização é mais viável quando a mistura apresenta um número limitado de componentes.

Para misturas complexas como o petróleo, que é formado por constituintes de diferentes tamanhos e naturezas químicas, essa caracterização torna-se inviável.

Por esta razão, algumas abordagens aproximadas vêm sendo propostas na literatura para, não só propor uma caracterização composicional de misturas complexas, como é o caso do petróleo e algumas de suas frações, como também estimar algumas de suas propriedades físicas (RIAZI, 2005).

Uma das abordagens mais frequentemente adotadas na área de petróleo propõe representar uma mistura complexa (formada por diferentes componentes de diversos tamanhos e grupos funcionais) por uma mistura mais simples formada por um conjunto limitado de compostos de tamanho e funcionalidade conhecidas, numa composição específica, que apresentaria propriedades semelhantes à da mistura complexa original (POLING *et al.*, 2000).

Estes compostos hipotéticos são denominados por pseudocomponentes da mistura modelo. Os grandes desafios dessa abordagem recaem na determinação do número, do tamanho e da estrutura química destes pseudocomponentes de modo a descrever apropriadamente as propriedades físicas da mistura complexa original (POLING *et al.*, 2000).

As propriedades dos hidrocarbonetos variam tanto pelo número de carbonos quanto pelo tipo de molécula. Os pontos de ebulição variam fortemente com o número de carbonos, motivo pelo qual a identificação dos hidrocarbonetos pelo número de carbono é útil na estimação de propriedades.

Uma combinação de cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado em série (GC-MS) é, atualmente, a técnica analítica que vem apresentando melhor desempenho na caracterização de misturas de hidrocarbonetos, tanto quanto ao número de átomos de carbonos quanto à estrutura

de molécula. Apesar do seu sucesso a GC-MS é ainda limitada na caracterização de frações muito pesadas de petróleo.

Se uma mistura é separada por uma coluna de destilação, ou uma destilação simulada, cada corte de hidrocarboneto contém hidrocarbonetos de diferentes grupos funcionais e diferentes tamanhos de cadeia, usualmente reportadas através do “carbon number” (número de carbonos das moléculas na mistura), o que pode ser identificado por uma análise cromatográfica, como pelo método PIONA (RIAZI, 2005).

Como exemplo, na Tabela 1.1 são especificadas faixas de número de carbono para diferentes produtos de petróleo.

Tabela 1.1 – Algumas frações de petróleo produzidas por colunas de destilação (RIAZI, 2005)

Fração de petróleo	Faixa aproximada de hidrocarboneto	Faixa aproximada de ebulição (°C)
Gases leves	C ₂ – C ₄	-90 a 1
Gasolina (leve e pesada)	C ₄ – C ₁₀	-1 a 200
Naftas (leves e pesadas)	C ₄ – C ₁₁	-1 a 205
Querosene de aviação	C ₉ – C ₁₄	150 a 255
Querosene	C ₁₁ – C ₁₄	205 a 255
Óleo Diesel	C ₁₁ – C ₁₆	205 a 290
Gasóleo leve	C ₁₄ – C ₁₈	255 a 315
Gasóleo pesado	C ₁₈ – C ₂₈	315 a 425
Graxa	C ₁₈ – C ₃₆	315 a 500
Óleo lubrificante	> C ₂₅	> 400
Gasóleo de vácuo	C ₂₈ – C ₅₅	425 a 600
Resíduos	> C ₅₅	> 600

Toma-se para efeito de exemplificação desta abordagem uma amostra de óleo diesel, cujo número de carbono varia de C₁₁ a C₁₆, com uma faixa de ebulição de 205 a 290 °C.

Para esta amostra, se cada corte de hidrocarboneto (definido pelo número de carbono) for separado em cinco pseudocomponentes de grupos diferentes, a mistura inteira pode ser representada por um grupo, ou matriz, de 30 pseudocomponentes como mostrado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Representação de uma fração de óleo diesel por uma matriz de 30 pseudocomponentes

Número de carbono	n-parafinas	Isoparafinas	Olefinas	Naftênicos	Aromáticos
C11	1	2	3	4	5
C12	6	7	8	9	10
C13	11	12	13	14	15
C14	16	17	18	19	20
C15	21	22	23	24	25
C16	26	27	28	29	30

Embora cada pseudocomponente não represente um hidrocarboneto específico, suas propriedades são muito próximas aos compostos puros da família com o mesmo número de carbono. Por isso, se as quantidades de todos esses 30 componentes fossem conhecidas, então as propriedades da mistura poderiam ser estimadas com boa precisão.

Para simplificar pode-se admitir que muitas frações de petróleo são livres de olefinas e grupos de n-parafinas e isoparafinas podem ser combinados em um único

grupo de parafinas. Com isso, o número de famílias diferentes se reduz a três (parafinas, naftênicos e aromáticos). Neste caso, o número de componentes da Tabela 1.2 se reduziria para 6×3 , ou 18. Se uma fração é estreita em faixa de ebulição, então o número de linhas na Tabela 1.2 diminui, indicando uma menor faixa de número de carbonos. Sabendo os pontos de ebulição de vários grupos de número de carbono, pode ser possível, com uma curva de destilação, determinar a faixa de número de carbono numa fração de petróleo. Na Tabela 1.2, se os grupos de número de carbono fossem combinados em pares e se todas as parafinas fossem combinadas, então a mistura inteira poderia ser representada por 3×3 ou 9 componentes, para uma fração livre de olefinas. Similarmente, se todos os números de carbono fossem agrupados em um só, a mistura seria representada por apenas três grupos de pseudocomponentes: parafinas (P), naftênicos (N) e aromáticos (A), todos tendo o mesmo número de carbono. Esta abordagem é chamada de “técnica do pseudocomponente”.

Finalmente, a última simplificação seria ignorar a diferença entre as propriedades dos vários tipos de hidrocarbonetos e apresentar toda a mistura por apenas um pseudocomponente, que é a mistura em si. A simplificação, neste caso, é a de que não há necessidade de ter a composição da mistura. Obviamente, a precisão das propriedades estimadas diminui à medida que o número de pseudocomponentes diminui.

1.3 Pseudo-componentes e o Princípio da Congruência

Para diminuir ainda mais o número de pseudo-componentes, pode-se utilizar o Princípio da Congruência, desenvolvido por Schwartz (2007). Este princípio é aplicado para relacionar propriedades da mistura ao de apenas um componente puro, pelo número de carbonos da fração molar média.

O princípio da congruência foi desenvolvido a partir da teoria dos estados correspondentes. Com isso, pode-se prever dados de equilíbrio para puros que não foram medidos experimentalmente. Essas relações lineares servem para

misturas e a diferença no equilíbrio de fases entre a mistura e os puros surge do efeito de polidispersão.

Complementando esse princípio, também existe o conceito da aproximação quase-binária, onde dois componentes não-voláteis junto com outro volátil, se comportam como uma mistura de apenas um não-volátil com um volátil, pois a fração molar dos dois não-voláteis é a mesma em todas as fases coexistentes. Alguns estudos foram conduzidos de forma a confirmar a validade desses conceitos (PETERS et. al, 1995; Schwarz, 2007).

No trabalho do Schwartz, o princípio da congruência parece descrever bem o ponto de bolha de misturas de n-parafinas, apesar dos desvios que ocorrem na região crítica da mistura. Ainda assim, dá uma boa estimativa da magnitude da pressão de solubilidade, o bastante para indicar as pressões de transição de fases necessárias para total solubilização.

1.4 Cálculo do ponto de bolha

1.4.1 Algoritmo de Ponto de Bolha

A principal característica do algoritmo utilizado no presente trabalho é que a não-idealidade das fases líquida e vapor de um componente i , numa mistura em equilíbrio a alta temperatura e alta pressão, são ambas descritas por coeficientes de fugacidade (Eq. 1.1) :

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L = \hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (1.1)$$

em que i é o componente, L é a fase líquida, V é a fase vapor, f é a fugacidade, ϕ é o coeficiente de fugacidade, x é a composição na fase líquida e y é a composição na fase vapor.

Esses coeficientes de fugacidade são calculados usando as seguintes relações termodinâmicas exatas (Eqs. 1.2 e 1.3):

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{(T,V,n_j)} - \frac{RT}{V^V} \right] dV - \ln \left[\frac{PV^V}{n_T RT} \right] \quad (1.2)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \left(\frac{1}{RT} \right) \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{(T,V,n_j)} - \frac{RT}{V^L} \right] dL - \ln \left[\frac{PV^L}{n_T RT} \right] \quad (1.3)$$

Para a solução das Equações (1.2) e (1.3), é necessária a utilização de uma EOS explícita em pressão na forma $P=P(V,T)$ com regras de mistura aplicáveis para todos os componentes da mistura e suas interações por toda a faixa de densidade de líquido e vapor (RAAL, MÜHLBAUER; 1998).

O algoritmo de ponto de bolha é representado na Figura 1.1 pelo fluxograma (SMITH *et al.*, 2000) para a solução da pressão de bolha do equilíbrio líquido-vapor isotérmico, a altas pressões utilizando as Eqs (1.1), (1.2) e (1.3).

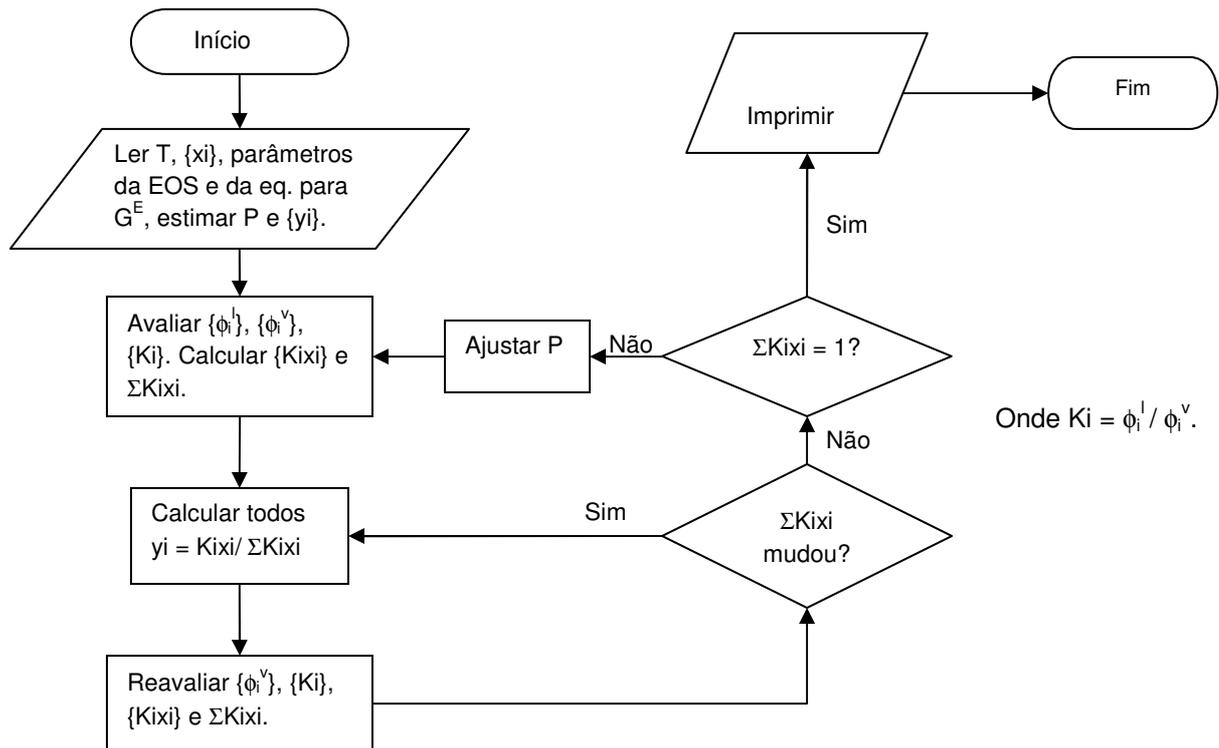


Figura 1.1 – Algoritmo de Ponto de Bolha (SMITH *et al.*, 2000)

1.4.2 Equações de Estado para o Cálculo de Ponto de Bolha de Misturas Envolvendo Hidrocarbonetos

Uma Equação de Estado (EOS – *Equation of State*) pode ser usada para determinar pressões de vapor, propriedades críticas e densidades de substâncias puras e suas misturas, além do seu uso no cálculo de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Muitas EOS foram propostas para descrever o estado mecânico (temperatura, pressão e volume) de uma substância ou mistura.

Além das interações entre moléculas da mesma espécie, existem interações entre moléculas de espécies diferentes, para o caso de misturas. Um dos métodos de se indicar esta interação são as regras de mistura, com parâmetros específicos de interação, que são usados para estender a forma para componente puro de uma EOS para uma mistura multi-componente. (Raal e Mühlbauer, 1998)

As EOS cúbicas são amplamente usadas por causa de seus procedimentos computacionais relativamente simples. Elas são, de modo geral, capazes de fornecer propriedades termodinâmicas suficientemente precisas e informações de equilíbrio líquido-vapor para sistemas apolares e pouco polares a pressões de moderadas a altas. A aplicação dessas equações para sistemas polares mais complexos a altas pressões e temperaturas é limitada, principalmente por suas regras de mistura empíricas muito simples. O desenvolvimento da teoria destas regras de mistura permitiu às EOS cúbicas da termodinâmica tradicional modelarem e em alguns casos até predizerem o comportamento do equilíbrio líquido-vapor numa faixa mais ampla de pressão e temperatura para sistemas complexos de componentes (RAAL, MÜHLBAUER; 1998). Van der Waals (1873), Redlich-Kwong (1949), Soave (1972) e Peng-Robinson (1976) são exemplos deste tipo de EOS.

As equações de estado da teoria de perturbação foram desenvolvidas de uma abordagem da termodinâmica estatística como oposição a uma abordagem da termodinâmica clássica, que levou às EOS cúbicas da termodinâmica tradicional. A teoria da perturbação, apesar de relativamente simples, acaba resultando em equações de estado que têm formas mais complexas. Esta complexidade computacional levou a um uso menos difundido por engenheiros de planejamento e processo. Ainda assim, mais recentemente, muitas EOS deste tipo estão sendo desenvolvidas, sendo mais específicas para grupos de moléculas com comportamentos similares devido a estruturas similares. Também têm sido cada vez mais utilizadas, devido ao grande avanço tecnológico na área computacional dos últimos anos. As EOS desenvolvidas da teoria de perturbação ainda requerem alguma forma de parâmetro de interação, porém elas são capazes de fazer previsões precisas com a omissão deste (por exemplo, com $k_{ij}=0$). Geralmente, são necessários apenas dados de componentes puros prontamente disponíveis e elementares (RAAL, MÜHLBAUER; 1998). As equações PHSC (*Perturbed hard-sphere chain*; SONG *et al.*, 1994), SAFT (*statistical associated fluid theory*; CHAPMAN *et al.*, 1990) e o modelo TPT1M (Teoria da Perturbação Termodinâmica de 1ª ordem Modificada; PAREDES *et al.*, 2001) são exemplos deste tipo de EOS.

Para este trabalho, foram selecionados dois modelos termodinâmicos para modelar propriedades de misturas de hidrocarbonetos leves e pesados: a EOS

cúbica de Peng-Robinson (1976) da termodinâmica tradicional, e a EOS da teoria da perturbação TPT1M – Teoria de Polimerização Termodinâmica de 1ª ordem Modificada, idealizada por Paredes *et al.* (2001) para fluidos com cadeias essencialmente poliméricas.

1.4.2.1 Modelo de Peng-Robinson e Regra de Mistura e Combinação Clássicas:

A Equação de Peng-Robinson é uma equação de estado cúbica no volume molar e é capaz de descrever o comportamento das fases líquidas e vapor de fluidos puros. Em sua utilização para misturas os parâmetros da equação de estado podem ser representados como funções da composição.

Esta equação, desenvolvida para substâncias puras, utiliza dois parâmetros (a e b), cujos valores usualmente são relacionados a temperatura e pressão críticas (T_c e P_c) e fator acêntrico (ω) (SMITH *et al.*, 2000).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1.4)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + k(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (1.5)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (1.6)$$

$$a = 0,4572355 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.7)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.8)$$

Seu emprego para misturas pode ser realizado através da utilização de regras de mistura e combinação, sendo a forma mais usual a utilização de regras de mistura quadráticas em composição (regra de mistura clássica), necessitando de parâmetros cruzados para a e b, que podem ser determinados pelas regras de combinação clássicas de Lorentz e Berthelot sem coeficientes de interação binários (SMITH *et al*, 2000).

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ij}} (1 - k_{ij}) \quad (1.9)$$

$$\text{Quando } k_{ij} = 0 \Rightarrow \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (1.10)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (1.11)$$

$$\text{Quando } l_{ij} = 0 \Rightarrow \left(\sum_i x_i b_i \right) \quad (1.12)$$

A determinação dos valores experimentais dos parâmetros temperatura crítica, T_c e pressão crítica, P_c pode ser muito desafiadora, especialmente para compostos grandes que podem degradar quimicamente em suas altas temperaturas críticas.

A maneira mais precisa para estimar uma propriedade de uma mistura é sabendo a exata composição de cada componente presente nela. Então, são usadas as propriedades dos componentes puros, juntamente com suas composições exatas e com as regras de mistura apropriadas para determinar as propriedades da mistura. Se os dados experimentais das propriedades dos componentes puros não estiverem disponíveis, usam-se os métodos para estimar essas propriedades.

No Apêndice 1 deste trabalho são apresentados alguns dos métodos experimentais e de estimação utilizados para obtenção de T_c , P_c e ω em compostos

pesados (ou substâncias instáveis), dando-se destaque para a importância do método de contribuição de grupos de Contantinou-Gani (1994) na metodologia descrita no Apêndice 1 deste trabalho.

1.4.2.2 Modelo TPT1M – Teoria de Polimerização Termodinâmica Modificada:

É uma equação de estado de teoria de perturbação analítica, proposta por Paredes *et al.* (2001), para misturas de fluidos representados por cadeias de segmentos esféricos livremente conectados tangencialmente, que interagem segundo o potencial de Poço Quadrado com poço de largura variável ($1 \leq \lambda \leq 2$), e que contabiliza a contribuição do termo atrativo do potencial entre os segmentos nas propriedades das cadeias. A equação de estado é baseada na teoria da perturbação de segunda ordem de Barker e Henderson para calcular as propriedades termodinâmicas do fluido de referência, e na teoria de perturbação termodinâmica de primeira ordem de Wertheim para contar a conectividade das esferas para formar cadeias (Paredes *et al.*, 2001).

$$Z^{TPT1} = 1 + m(Z^{SWS} - 1) - (m - 1)\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \ln g^{SWS}(\sigma) \quad (1.13)$$

onde o superescrito SWS (*Square Well Segments*) indica segmentos que interagem segundo o potencial de Poço Quadrado, Z^{SWS} e $g^{SWS}(\sigma)$ indicam o fator de compressibilidade e a função de distribuição radial no ponto de contato de segmentos que interagem segundo esse potencial

Esta equação utiliza os seguintes parâmetros: ε (energia de interação entre os segmentos), σ distância na qual o potencial de interação intermolecular é nulo, sendo igual ao diâmetro do segmento), λ (largura do poço quadrado) e m (número de segmentos).

1.5 Estimação de parâmetros

As observações experimentais, quando inseridas no contexto científico, têm como objetivo fundamental permitir que se compreendam os vínculos que existem entre as diversas variáveis que compõem um problema. O puro exercício de observação e armazenamento de dados experimentais não constitui um processo científico. Para que este exista, é necessário estabelecer relações, propor explicações, construir e testar teorias (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Nesse contexto, os procedimentos de estimação de parâmetros são as ferramentas necessárias para conectar as observações experimentais à interpretação teórica e quantitativa do problema.

Dentre estes procedimentos está a escolha ou construção de um modelo teórico utilizado, e para isto deve-se definir sua estrutura e seus parâmetros. A estrutura do modelo é a forma funcional através da qual as diversas variáveis do problema estão relacionadas. Os parâmetros do modelo são os números que tornam possível a previsão quantitativa das relações existentes entre as variáveis do problema, através da estrutura do modelo.

Porém, a obtenção destes parâmetros não é simples, devido à falta de dados experimentais na literatura, ao custo de realização destes experimentos e, por vezes, devido a medição de certos parâmetros ser virtualmente impossíveis (por não existir técnicas experimentais disponíveis para esse fim). Nestes casos, deve-se **estimar parâmetros**, ou seja, deve-se inferir os valores dos parâmetros que não podem ser medidos ou avaliados *a priori*, a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo, cujo desempenho é afetado pelo parâmetro de interesse (SCHWAAB e PINTO, 2007).

1.6 Métodos para estimar propriedades físicas de frações pesadas

Várias propriedades físicas de componentes puros tem sido medidas e compiladas ao longo dos anos, como: pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico, fator acêntrico, etc. Estas propriedades fornecem informações essenciais para o estudo do comportamento volumétrico e determinação de propriedades termodinâmicas de componentes puros e suas misturas. Estas características dos componentes puros podem ser usadas junto com variáveis de estado independentes como pressão, temperatura e composição para caracterizar e definir propriedades físicas de misturas. Existem várias correlações, sendo que a maioria utiliza a massa específica (ρ) e a temperatura de ebulição (T_b) como parâmetros de correlação.

1.6.1 Cavett (1962)

Cavett (1962) propôs correlações para estimar as propriedades críticas de frações pesadas de hidrocarbonetos. Estas correlações estão disponíveis em alguns simuladores de processo fornecendo boas estimativas de P_c e T_c para frações leves a médias, apesar de Cavett não ter referenciado o tipo e fontes dos dados usados no seu desenvolvimento. São expressas analiticamente em função da T_b e da densidade API.

$$T_c = a_0 + a_1 T_b + a_2 T_b^2 + a_3 (API)(T_b) + a_4 (T_b)^3 + a_5 (API)(T_b)^2 + a_6 (API)(T_b)^2 \quad (1.14)$$

$$\text{Log}(p_c) = b_0 + b_1 (T_b) + b_2 (T_b)^2 + b_3 (API)(T_b) + b_4 (T_b)^3 + b_5 (API)(T_b)^2 + b_6 (API)^2 (T_b) + b_7 (T_b)^2 \quad (1.15)$$

Onde: T_c = temperatura crítica ($^{\circ}\text{R}$), p_c = pressão crítica (psia), T_b = temperatura normal de ebulição ($^{\circ}\text{F}$) e API = densidade API da fração.

Para as unidades acima os coeficientes das equações acima são:

l	a _i	b _i
0	768.07121	2.8290406
1	1.7133693	0.94120109 x 10 ⁻³
2	-0.0010834003	-0.30474749 x 10 ⁻⁵
3	-0.0089212579	-0.20876110 x 10 ⁻⁴
4	0.38890584 x 10 ⁻⁶	0.15184103 x 10 ⁻⁸
5	0.53094290 x 10 ⁻⁵	0.11047899 x 10 ⁻⁷
6	0.32711600 x 10 ⁻⁷	-0.48271599 x 10 ⁻⁷
7	-	0.13949619 x 10 ⁻⁹

Tabela 2.2 – Coeficientes da correlação de Cavett

1.6.2 Lee e Kesler (1976)

Lee e Kesler (1976) propuseram um conjunto de equações para estimar a pressão e temperatura crítica, o fator acêntrico e a massa molecular de frações de petróleo. As equações usam a massa específica e a temperatura de ebulição como parâmetros de entrada.

$$\ln p_c = 8.3634 - 0.0566 / SG - (0.24244 + 2.2898 / SG + 0.11857 / SG^2) \times 10^{-3} T_b + (1.4685 + 3.648 / SG + 0.47227 / SG^2) \times 10^{-7} T_b^2 - (0.42019 + 1.6977 / SG^2) \times 10^{-10} T_b^3 \quad (1.16)$$

$$T_c = 341.7 + 811.1SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b + (0.4669 - 3.26238SG) \times 10^5 / T_b \quad (1.17)$$

Onde: T_c = temperatura crítica (°R), p_c = pressão crítica (psia) e T_b = temperatura normal de ebulição (°F).

Estas equações foram obtidas por análise de regressão de dados com peso molecular variando de 70 a 700 (~C₅ – C₅₀). Neste desenvolvimento tentou-se manter a consistência entre T_c e P_c de forma que para P_c igual a 1 atm, T_c coincidissem com a temperatura normal de ebulição, T_b.

Lee e Kesler também propuseram relações para estimativa de fator acêntrico baseando-se nas seguintes definições para o fator de caracterização de Watson (K) e da temperatura de ebulição reduzida:

$$K = \frac{(T_b)^{1/3}}{SG} \quad (1.18)$$

$$T_{br} = T_b / T_c \quad (1.19)$$

Para $T_{br} > 0.8$ ($\approx C_{20} \approx M > 280$)

$$\omega = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K)/T_{br} \quad (1.20)$$

Para $T_{br} \leq 0.8$ ($\leq C_{20} \approx M \leq 280$)

$$\omega = \frac{-\ln(p_c / 14.696) - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862\ln(T_{br}) - 0.169347T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721\ln(T_{br}) + 0.43577T_{br}^6} \quad (1.21)$$

Onde:

T_c = temperatura crítica ($^{\circ}\text{R}$), p_c = pressão crítica (psia), T_b = temperatura normal de ebulição ($^{\circ}\text{R}$), M = massa molecular e SG = massa específica.

1.6.3 Mathews, Roland e Katz (1942)

Mathews, Roland e Katz (1942) com base em uma série de micro-destilações de frações C_{7+} de condensados apresentaram correlações gráficas para determinação de pressão e temperatura crítica de frações C_{7+} em função da massa específica (SG) e do peso molecular ($M_{C_{7+}}$). Estas correlações também podem ser usadas para frações C_{5+} e C_{6+} . Standing (1977) expressou estas correlações na seguinte forma matemática.

$$(T_c)_{C_{7+}} = 608 + 364\text{Log}[(M)_{C_{7+}} - 71.2] + [2450\text{Log}(M)_{C_{7+}} - 3800]\text{Log}(SG)_{C_{7+}} \quad (1.22)$$

$$(p_c)_{C_{7+}} = 1188 - 431 \text{Log}[(M)_{C_{7+}} - 61.1] + [2319 - 852 \text{Log}[(M)_{C_{7+}} - 53.7]]((SG)_{C_{7+}} - 0.8) \quad (1.23)$$

1.6.4 Riazi e Daubert (1980)

Riazi e Daubert (1980) desenvolveram uma equação simples de dois parâmetros para estimar propriedades críticas de misturas de hidrocarbonetos indefinidas na seguinte forma:

$$\theta = aT_b^b \gamma^c \quad (1.24)$$

Onde θ é a propriedade a ser prevista. Propriedades como massa molecular, índice de refração, propriedades críticas, densidade forma correlacionadas com T_b e com sucesso. Foram reportados erros médios e máximos de 3,1% e 9,3% respectivamente para o cálculo da pressão crítica e de 1,3% e 10,6% para o cálculo da temperatura crítica. Este método foi comparado ao de Lee e Kesler (1976) e incluído no *API Technical Data Book-Petroleum Refining (1986)* para estimativa de massa molecular, índices de refração e pressão e temperatura pseudocrítica de misturas de hidrocarbonetos indefinidas.

1.6.5 Lin e Chao (1984)

Lin e Chao (1984) correlacionaram propriedades críticas de hidrocarbonetos com a massa molecular, a massa específica e a temperatura normal de ebulição. Estas correlações foram desenvolvidas utilizando a teoria da perturbação e contém 33 constantes numéricas para cada propriedade física. As propriedades físicas dos n-alcenos C_1 a C_{20} foram correlacionadas com as suas massas moleculares. As propriedades de outros hidrocarbonetos e derivados foram expressos como perturbações nas dos n-alcenos com a temperatura de ebulição e a massa específica como os parâmetros da

correlação. Neste trabalho, eles compararam a sua correlação com a de Riazi e Daubert (1980) e alegaram resultados mais exatos. O erro absoluto médio encontrado para T_c foi de 0,15% e para P_c de 1,0%

Lin e Chao expressaram as propriedades físicas dos alcanos C_1 ao C_{20} pela equação generalizada:

$$\theta_A = C_1 + C_2(M) + C_3(M)^2 + C_4(M)^3 + C_5/(M) \quad (1.25)$$

Onde θ_A representar tanto T_c , $\ln(p_c)$, V_c , $(\omega.T_c)$, ou T_b de um n-alceno, com os seguintes coeficientes C_1 a C_5 :

Tabela 2.3 – Coeficientes da equação (49) de Lin-Chao

θ_A	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$T_c, ^\circ R$	490.8546	7.055982	-0.02118708	2.676222×10^{-5}	-4100.202
$\ln(p_c), \text{psia}$	6.753444	-0.010182	2.51106×10^{-5}	-3.73775×10^{-8}	3.50737
$\omega.T_c$	-28.21536	2.209518	17.943264×10^{-3}	-3.685356×10^{-5}	-124.35894
γ	0.66405	1.48130×10^{-3}	-5.0702×10^{-6}	6.21414×10^{-9}	-8.45218
$T_b, ^\circ R$	240.8976	5.604282	-0.012761604	13.84353×10^{-6}	-2029.158

As propriedades de hidrocarbonetos genéricos foram correlacionadas as perturbações nas propriedades dos n-alcanos de acordo com a seguinte equação:

$$\theta = \theta_A + A_1 \Delta T_b + A_3 (\Delta SG)^2 + A_4 (\Delta SG)(\Delta T_b) + A_5 (\Delta T_b)^2 + A_6 (\Delta SG)^3 + A_7 (\Delta SG)^2 (\Delta T_b) + A_8 (\Delta SG)(\Delta T_b)^2 + A_9 (\Delta T_b)^3 \quad (1.26)$$

$$\Delta SG = SG - SG_A \quad (1.27)$$

$$\Delta T_b = T_b - (T_b)_A \quad (1.28)$$

Onde:

T_c = temperatura crítica, °R

p_c = pressão crítica, psia

T_b = temperatura normal de ebulição da substância de interesse, °R

SGA, (Tb)A = massa específica e temperatura normal de ebulição do n-alcano hipotético com massa molecular (M) igual ao da substância de interesse (Eq. 25)

SG = massa específica da substância de interesse

Os coeficientes A1 a A9 da equação 26 são obtidos da seguinte expressão:

$$A_i = a_i + b_i M \quad (1.29)$$

Os valores dos coeficientes a_i e b_i estão listados na tabela abaixo:

Tabela 2.4 – Coeficientes da equação (53) de Lin-Chao

Θ		
Coeficiente	T_c , °R	$\ln(p_c)$, psia
a1	2844.45	9.71572
a2	-5.68509	$-1.844466667 \times 10^{-2}$
a3	-2.189862×10^4	-86.0375
a4	75.0653	0.3056211111
a5	-5.3688056×10^2	$-2.777888889 \times 10^{-4}$
a6	3.908016×10^4	1.85927×10^2
a7	-1.57999×10^2	-0.8395277778
a8	0.20029	$1.33582716 \times 10^{-3}$
a9	$-0.851117284 \times 10^{-4}$	$0.6541941015 \times 10^{-6}$
b1	-21.31776	-7.5037×10^{-2}
b2	5.77384×10^{-2}	$1.753983333 \times 10^{-4}$
b3	1.992546×10^2	0.842854

b4	-0.658450	-2.897022222 x10 ⁻³
b5	4.346166667 x10 ⁻⁴	2.430015432 x10 ⁻⁶
b6	-367.641	-1.85430
b7	1.32064	0.7558388889 x10 ⁻²
b8	-1.26440556 x10 ⁻³	-0.9997808642 x10 ⁻⁵
b9	2.698441358 x10 ⁻⁷	0.3753412209 x10 ⁻⁸

1.6.6 Riazi e Daubert (1987)

Riazi e Daubert (1987) reviram as constantes da sua equação e reportaram erros médios de 2,7% para o cálculo da pressão crítica e 0,5% para o cálculo da temperatura crítica.

$$\theta = a\theta_1^b \theta_2^c EXP[d\theta_1 + e\theta_2 + f\theta_1\theta_2] \quad (1.30)$$

Onde:

θ = qualquer propriedade física

e – f = constantes para cada propriedade

Riazi e Daubert determinaram que tanto θ_1 com θ_2 podem quaisquer parâmetros capazes de caracterizar forças moleculares e tamanho molecular do composto. Os pares mais apropriados como parâmetros de entrada para a correlação foram identificados como (T_b, SG) e (M, SG). Propuseram duas formas para a correlação generalizada.

Forma 1 – A temperatura normal de ebulição (T_b) e a massa específica (SG) da fração são usadas como parâmetro de correlação.

$$\theta = aT_b^b SG^c EXP[dT_b + eSG + fT_bSG] \quad (1.31)$$

Os valores das constantes estão listados na tabela abaixo:

Tabela 2.5 – Constantes da equação (55) de Riazi-Daubert

θ	a	b	c	d	e	F
M	581.96	0.97476	6.51274	5.43076×10^{-4}	-9.53384	1.11056×10^{-3}
$T_c, ^\circ\text{R}$	10.6443	0.81067	0.53691	-5.1747×10^{-4}	-0.54444	3.5995×10^{-4}
p_c, psia	6.162×10^6	-0.4844	4.0846	4.4725×10^{-3}	-4.8014	3.1939×10^{-3}
$V_c, \text{ft}^3/\text{lb}$	6.233×10^{-4}	0.7506	-1.2028	-1.4679×10^{-3}	-0.26404	1.095×10^{-3}

Forma 2 – A massa molecular e a massa específica (SG) da fração são usadas como parâmetro de correlação.

$$\theta = a(M)^b SG^c \text{EXP}[d(M) + eSG + f(M)SG] \quad (1.32)$$

Os valores das constantes estão listados na tabela abaixo:

Tabela 2.6 – Constantes da equação (56) de Riazi-Daubert

θ	a	b	c	d	e	F
$T_c, ^\circ\text{R}$	544.4	0.2998	1.0555	-1.3478×10^{-4}	-0.61641	0.0
p_c, psia	4.5203×10^4	-0.8063	1.6015	-1.8078×10^{-3}	-0.3084	0.0
$V_c, \text{ft}^3/\text{lb}$	1.206×10^{-2}	0.20378	-1.3036	-2.657×10^{-3}	0.5287	2.6012×10^{-2}
$T_b, ^\circ\text{R}$	6.77857	0.401673	-1.58262	3.77409×10^{-3}	2.984036	-4.25288×10^{-3}

1.6.7 Winn-Sim-Daubert (1980)

Sim e Daubert (1980) concluíram que os gráficos de Winn (1957) são um método exato para caracterização de frações pesadas de hidrocarbonetos. Representaram então a pressão crítica, temperatura crítica e massa molecular destes gráficos analiticamente pelas seguintes equações:

$$p_c = 3.48242 \times 10^9 T_b^{-2.3177} SG^{2.4853} \quad (1.33)$$

$$T_c = EXP\left[3.9934718 T_b^{0.08615} SG^{0.04614}\right] \quad (1.34)$$

$$M = 1.4350476 \times 10^{-5} T_b^{2.3776} SG^{-0.9371} \quad (1.35)$$

Onde:

T_c = temperatura crítica, °R

p_c = pressão crítica, psia

T_b = temperatura normal de ebulição, °R

1.6.8 Watansiri-Owens-Starling (1985)

Watansiri *et al.* (1985) desenvolveram um conjunto de correlações para estimativa de propriedades críticas e fator acêntrico, onde os parâmetros de caracterização são funções da temperatura de ebulição, massa específica e massa molecular.

$$\ln(T_c) = -0.0650504 - 0.0005217T_b + 0.03095\ln(M) + 1.11067\ln(T_b) + M\left[0.078154SG^{1/2} - 0.061061SG^{1/3} - 0.016943SG\right] \quad (1.36)$$

$$\ln(p_c) = 6.6418853 + 0.01617283(T_c/V_c)0.8 - 8.712(M/T_c) - 0.08843889(T_b/M) \quad (1.37)$$

$$\ln(V_c) = 76.313887 - 129.8038SG + 63.1750SG^2 - 13.175SG^3 + 1.10108\ln(M) + 42.1958\ln(SG) \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned}
\omega = & [5.12316667 \times 10^{-4} T_b + 0,281826667(T_b/M) + 382.904/M \\
& + 0.074691 \times 10^{-5} (T_b/SG)^2 - 0.12027778 \times 10^{-4} (T_b)(M) \\
& + 0.001261(SG)(M) + 0.1265 \times 10^{-4} (M)^2 \\
& + 0.2016 \times 10^{-4} (SG)(M)^2 - 66.29959(T_b)^{1/3}/M \\
& - 0.00255452 T_b^{2/3}/SG^2](5T_b/(9M))
\end{aligned} \tag{1.39}$$

Onde:

T_c = temperatura crítica, °R

p_c = pressão crítica, psia

V_c = volume crítico, ft³/lbmol

Segundo o autor, estas correlações produzem desvios médios relativos absolutos de 1.2% para T_c , 3.8% de V_c , 5.2% para p_c , e 11.8% para ω .

Onde:

T_c = temperatura crítica, °R

p_c = pressão crítica, psia

T_b = temperatura normal de ebulição, °R

1.6.9 Fator crítico de compressibilidade (Z_c)

Esta propriedade pode ser calculada pela equação de estado de um gás real no ponto crítico, ou:

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} \tag{1.40}$$

A exatidão dos resultados da equação acima depende da exatidão dos valores de p_c , T_c e V_c .

A tabela abaixo sumariza vários métodos de estimativa do fator de compressibilidade crítico.

Tabela 2.7 – Equações para cálculo de Z_c

Método	Ano	Equação
Lee-Kesler	1976	$Z_c=0.2905-0.085\omega$
Rowlinson	1977	$Z_c=0.293/(1+0.375\omega)$
Haugen	1959	$Z_c=1/(1.28\omega+3.41)$
Reid-Prausnitz-Sherwood	1977	$Z_c=0.291-0.080\omega$
Salermo	1985	$Z_c=0.291-0.080\omega-0.016\omega^2$
Nath	1985	$Z_c=0.2918-0.0928 \omega$

Para o cálculo de Z_c , Aldo Ortiz (2001) testou os métodos de Haugen (1959), Reid-Prausnitz-Sherwood (1977), Salermo (1985), Nath (1985) e Rowlinson (1977), concluindo que o último procedimento fornece os valores mais exatos.

1.6.10 Edmister (1958)

Edmister (1958) propôs uma correlação para estimativa do fator acêntrico (ω) de fluidos puros e frações de hidrocarbonetos. Esta equação largamente utilizada na indústria do petróleo requer o conhecimento da temperatura de ebulição e da temperatura e pressão crítica. Caso o fator acêntrico seja obtido por outras correlações, a equação pode ser rearranjada para a solução de qualquer outra propriedade.

$$\omega = \frac{3[\log(p_c/14.70)]}{7[T_c/T_b - 1]} - 1 \quad (1.41)$$

1.6.9 Whitson (1982)

Whitson (1982) fez uma revisão de vários métodos de cálculo das propriedades críticas de frações pesadas como C_{6+} e C_{7+} e recomendou as correlações de Lee e Kesler (1976). As variações da comparação das correlações na exatidão do cálculo fator de compressibilidade usando diferentes métodos para caracterizar a fração C_{7+} pode ser vista na tabela abaixo:

Tabela 2.8 Variação do fator de compressibilidade (Z) segundo Whitson

Efeito da caracterização da fração C_{7+} na exatidão estatística dos cálculos de Z			
Correlação para Propriedade Crítica			
	Matthews, Roland & Katz	Cavett	Lee-kesler
Erro Médio (%)	-2.40	-2.31	-2.29
Desvio Padrão	3.77	3.58	3.58
Erro Médio Absoluto (%)	2.90	2.80	2.78
Desvio Padrão	3.41	3.21	3.21

Todavia, praticamente todas as correlações citadas são inviabilizadas devido a falta da temperatura de ebulição para frações não destiláveis. Estimar a temperatura de ebulição destas frações recai em usar correlações que não podem ser avaliadas quanto à sua acurácia, sendo que o erro nessa propriedade é propagado como erro nas propriedades de interesse – neste caso, T_c , P_c e ω .

Por esse motivo, decidiu-se pesquisar métodos alternativos para estimação destas propriedades críticas.

Capítulo 2 - Metodologia

No Capítulo I foi apresentada a teoria que embasa a presente proposta de modelagem do equilíbrio de fases entre hidrocarbonetos leves e pesados. Apesar de a motivação ser modelar frações reais de petróleo, o estudo foi iniciado com sistemas binários de composição conhecida cujos dados experimentais de equilíbrio se encontravam disponíveis na literatura, para poder assim, avaliar separadamente os efeitos de temperatura, composição, natureza química e modelos utilizados.

Dentre vários conjuntos de dados experimentais disponíveis na literatura, foram selecionados primeiramente aqueles que tratam do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias entre um hidrocarboneto leve e outro pesado, de naturezas químicas variadas (Tabela 2.1). Dentre estes, buscou-se uma propriedade que estivesse relacionada ao equilíbrio de fases presente em alguns processos de refino, que fosse sensível à variação da composição do composto pesado e que, por fim, pudesse ser obtida em laboratório a partir de metodologias experimentais já consolidadas.

Verificou-se, para os sistemas pesquisados, que para uma mesma temperatura, a pressão de bolha diminui com o aumento da composição de um composto pesado, como exemplificado na Figura 2.1. Sendo assim, estes foram os dados de entrada selecionados para a modelagem: temperatura, composição do pesado e pressão de bolha do sistema.

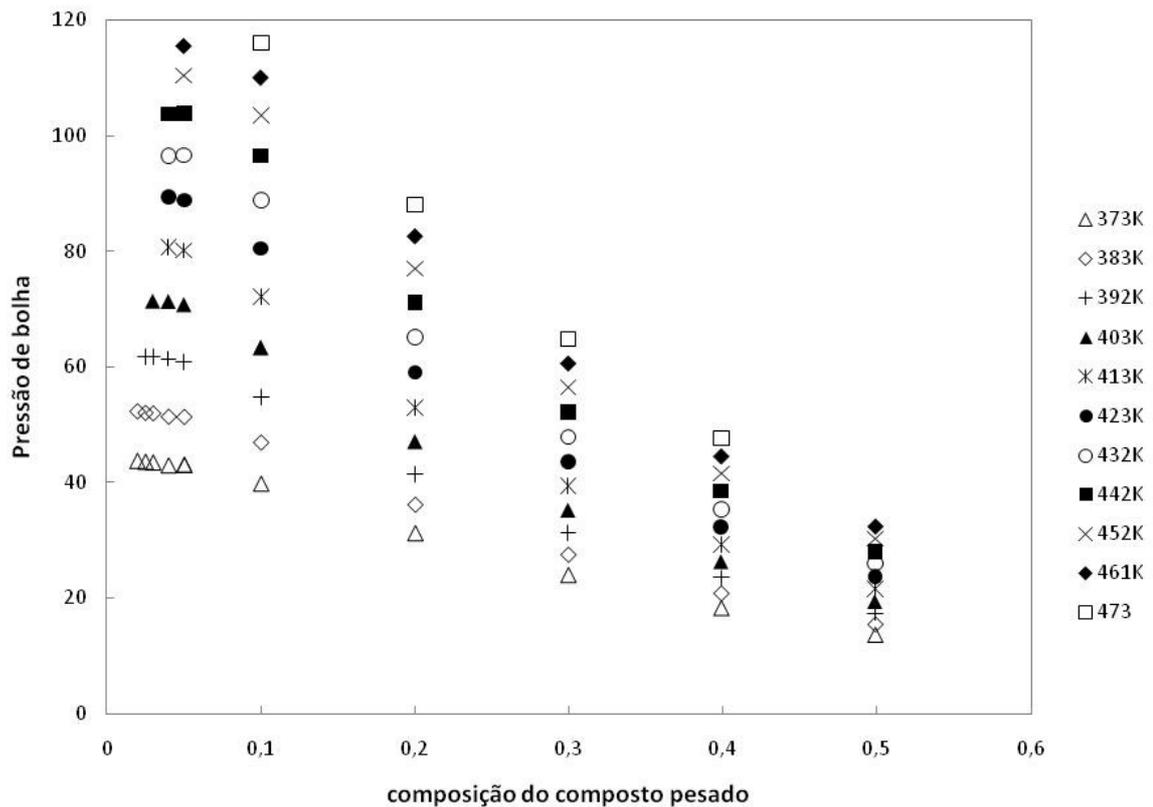


Figura 2.1 – Comportamento da pressão de bolha com variação da composição, Sistema Propano + Esqualano (D.E. Nanu *et al.*, 2003)

2.1 Sistemas estudados

Pode-se separar os sistemas estudados em 4 classes de dados, a fim de isolar e estudar melhor os efeitos de temperatura e natureza química.

- Sistemas binários ou
- Sistemas multicomponentes;
- Sistemas acima da temperatura crítica do solvente ou
- Sistemas abaixo da temperatura crítica do solvente

Os dados de pressões de bolha (P_b) foram obtidos por métodos experimentais sintéticos e analíticos (item 1.6 do Capítulo I), em temperaturas especificadas e a diferentes concentrações do soluto (sendo utilizadas apenas aquelas até 50% da composição global da mistura), como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Sistemas estudados a altas pressões e temperaturas, com diferentes naturezas químicas

	Natureza Química	Sistema	Faixa de temperatura	Faixa de Pressão	Faixa de composição do soluto	Referência
Binários	parafínicos	etano com esqualano (C ₂ H ₆ + C ₃₀ H ₆₂)	248,78 – 472,79 K	8,65 – 162,4 bar	0,0201 – 0,4969	Nanu <i>et al.</i> (2003)
		propano com esqualano (C ₃ H ₈ + C ₃₀ H ₆₂)	263,45 – 473,34 K	3,49 – 116,07 bar	0,0197 – 0,4988	Nanu <i>et al.</i> (2003)
		propano com eicosano (C ₃ H ₈ + C ₂₀ H ₄₂)	279,29 – 358,56 K	5,52 – 32,47 bar	0,0503 – 0,4319	Gregorowicz <i>et al.</i> (1992)
	naftênicos	propano com adamantano (C ₃ H ₈ + C ₁₀ H ₁₆)	304,27 – 503,06 K	10,6 – 92,5 bar	0,0486 – 0,4988	Poot e de Loos (2004)
		butano com adamantano (C ₄ H ₁₀ + C ₁₀ H ₁₆)	285,10 – 489,72 K	1,69 – 56,02 bar	0,0495 – 0,4518	Poot <i>et al.</i> (2003)
		propano com decalina (C ₃ H ₈ + C ₁₀ H ₁₈)	392,0 – 439,0 K	25,4 – 77,4 bar	0,078 – 0,505	Tobaly e Marteau (2004)
	aromáticos	butano com diamantano (C ₄ H ₁₀ + C ₁₄ H ₂₀)	342,68 – 502,77 K	7,95 – 69,40 bar	0,0223 – 0,445	Poot <i>et al.</i> (2003)
		propano com naftaleno (C ₃ H ₈ + C ₁₀ H ₈)	373,0 – 443,0 K	35,5 – 87,2 bar	0,045 – 0,469	Tobaly e Marteau (2004)
		butano com octilbenzeno (C ₄ H ₁₀ + C ₁₄ H ₂₂)	340,0 – 420,0 K	5,1 – 44,6 bar	0,1011 – 0,4006	Leeuw <i>et al.</i> (1994)
Frações de Petróleo	mistura de n-alcanos	propano + cêra	378,15 – 408,15 K	39,7 – 96,3 bar	0,00139 – 0,0983	Schwarz <i>et al.</i> (2007)
	Mistura de alcanos, naftênicos e aromáticos	propano + betume	381,15 – 398,15 K	43,84 – 85,80 bar	0,1828 – 0,3562	Han <i>et al.</i> (1998)

Sistemas binários

Foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura de ELV que utilizassem misturas binárias de etano, propano ou butano com hidrocarbonetos mais pesados (Tabela 2.1) e que contivessem, no mínimo, 3 (três) temperaturas e 3 (três) composições diferentes.

Os sistemas escolhidos apresentam compostos pesados com diferenciação em natureza química de acordo com as famílias de hidrocarbonetos mais representativas nas frações reais de petróleo: parafínicos, naftênicos e aromáticos, conforme divisão realizada na Tabela 2.1. Suas estruturas químicas são apresentadas no Apêndice 2

Dentre estes, foram selecionados sistemas com o mesmo composto pesado para diferentes leves, a fim de investigar se os parâmetros obtidos para o componente pesado seriam iguais para os diferentes sistemas. Por isso, a seleção dos sistemas etano/esqualano, propano/esqualano, propano/adamantano e butano/adamantano.

Para o sistema Etano/Esqualano ($C_2H_6 + C_{30}H_{62}$), cujo componente pesado é uma n-parafina, a literatura de referência (NANU *et al.*, 2003) fornece as composições molares do componente leve (composição molar do pesado entre 0,0201 e 0,4969), as temperaturas experimentais (248,78 – 472,79 K), as pressões e informa quais pontos experimentais representam pontos de bolha (8,65 – 162,4 bar), pontos de orvalho ou pontos críticos. São fornecidos 126 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo 43 experimentos abaixo da temperatura crítica do etano e 83 acima.

Para o sistema Propano/Esqualano ($C_3H_8 + C_{30}H_{62}$), cujo componente pesado é uma n-parafina, a literatura de referência (NANU *et al.*, 2003) fornece as composições molares do propano (composição molar do esqualano entre 0,0197 e 0,4988), as temperaturas experimentais (263,45 – 473,34 K), as pressões e informa quais pontos experimentais representam pontos de bolha (3,49 – 116,07 bar), pontos de orvalho ou pontos críticos. São 203 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do

pesado), sendo 111 experimentos abaixo da temperatura crítica do propano e 92 acima.

Para o sistema Propano/Eicosano ($C_3H_8 + C_{20}H_{42}$), cujo componente pesado é uma iso-parafina, a literatura de referência (GREGOROWICZ *et al.*, 1992) fornece as composições molares do propano (ficando a composição do eicosano entre 0,0503 e 0,4319), as temperaturas experimentais (279,29 – 358,56 K), as pressões (5,52 – 32,47 bar) e informa que todos os pontos experimentais apresentados representam pontos de bolha. São 116 pontos experimentais ao todo (obedecendo ao limite estabelecido para composição do pesado), sendo todos abaixo do ponto crítico do propano.

Para o sistema Propano/Adamantano ($C_3H_8 + C_{10}H_{16}$), cujo componente pesado é um naftênico (ou cicloalcano), a literatura de referência (POOT e de LOOS, 2004) fornece as composições molares do componente pesado (0,0486 – 0,4988), as temperaturas experimentais (304,27 – 503,06 K), as pressões (10,6 – 92,5 bar), e informa quais pontos experimentais representam pontos de bolha, pontos de orvalho ou pontos críticos. São fornecidos 67 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo 60 pontos acima do ponto crítico do propano, e apenas 7 pontos experimentais com temperaturas abaixo da crítica que possuíam a mesma composição.

Para o sistema Butano/Adamantano ($C_4H_{10} + C_{10}H_{16}$) a literatura utilizada (POOT *et al.*, 2003) fornece as composições molares do componente pesado (0,0495 – 0,4518), as temperaturas experimentais (285,10 – 489,72 K), as pressões (1,69 – 56,02 bar) e informa quais pontos experimentais representam pontos de bolha, pontos de orvalho ou pontos críticos. São fornecidos 104 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo 48 experimentos abaixo da temperatura crítica do etano e 56 acima.

Para o sistema Propano/Decalina (ou Decahidronaftaleno) ($C_3H_8 + C_{10}H_{18}$), cujo componente pesado é um naftênico (ou cicloalcano), a literatura utilizada (TOBALY e MARTEAU, 2004) fornece as concentrações dos componentes decalina (C1) e propano (C2) nas fases líquida e gasosa, as temperaturas experimentais (392,0 – 439,0 K) e as pressões (25,4 – 77,4 bar). Como a pressão indicada no experimento de solubilidade é a pressão de bolha

na composição global igual à composição do líquido, e também é a pressão de orvalho na composição igual à do vapor, calculou-se a fração molar da decalina como $x_1 = C_1/(C_1 + C_2)$, a partir das concentrações obtidas na fase líquida, obtendo assim uma faixa entre 0,078 e 0,505.

Foram utilizados 83 pontos experimentais ao todo (obedecendo ao limite estabelecido para composição do pesado), sendo todos os pontos acima do ponto crítico do propano.

Para o sistema Butano/Diamantano ($C_4H_{10} + C_{14}H_{20}$), cujo componente pesado é um naftênico (ou cicloalcano), a literatura utilizada (POOT *et al.*, 2003) fornece as composições molares do componente pesado (0,0223 – 0,445), as temperaturas experimentais (342,68 – 502,77 K), as pressões e informa quais pontos experimentais representam pontos de bolha (7,95 – 69,40 bar), pontos de orvalho ou pontos críticos. São fornecidos 97 pontos experimentais ao todo (obedecendo ao limite estabelecido para composição do pesado), sendo 38 experimentos abaixo da temperatura crítica do etano e 59 acima.

Para o sistema Propano/Naftaleno ($C_3H_8 + C_{10}H_8$), cujo componente pesado é um aromático (com estrutura espacial semelhante ao naftênico Decalina), a literatura utilizada (TOBALY e MARTEAU, 2004) fornece as concentrações dos componentes naftaleno (C1) e propano (C2) nas fases líquida e gasosa, as temperaturas experimentais (373,0 – 443,0 K) e as pressões (35,5 – 87,2 bar). Como a pressão indicada no experimento de solubilidade é a pressão de bolha na composição global igual à composição do líquido, e também é a pressão de orvalho na composição igual à do vapor, calculou-se a fração molar do naftaleno como $x_1 = C_1/(C_1 + C_2)$, a partir das concentrações obtidas na fase líquida, obtendo uma faixa entre 0,045 e 0,469. Foram utilizados 19 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo todos os pontos acima do ponto crítico do propano.

Para o sistema Butano/Octilbenzeno ($C_4H_{10} + C_{14}H_{22}$), cujo componente pesado é um aromático com grande ramificação parafínica, a literatura de referência (LEEuw *et al.*, 1994) fornece as composições molares do octilbenzeno (0,1011 – 0,4006), as temperaturas experimentais (340,0 – 420,0 K) e as pressões de bolha (5,1 – 44,6 bar). São 53 pontos experimentais ao

todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo 41 abaixo e 12 acima do ponto crítico do butano. Foram fornecidos dados experimentais de pressões de saturação do butano nas temperaturas abaixo do ponto crítico.

Sistemas multicomponentes

A metodologia também foi testada para misturas multicomponentes. Nesses casos, o objetivo da modelagem do equilíbrio de fases do sistema solvente leve/fração pesada foi resumido como um problema de equilíbrio entre um solvente leve e um hidrocarboneto puro, baseando-se no conceito de pseudocomponentes e no princípio da congruência, discutidos nos itens 1.2 e 1.3 do capítulo anterior.

Para o sistema Propano/Cera, cujo componente pesado é uma mistura de n-alcenos denominada “Parafint C80wax”, uma cera comercial produzida por Schumann- SASOL, cuja análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) apresenta um ponto de amolecimento de 82,1 °C, o qual corresponde a um alcano puro entre 40 e 41 átomos de carbono, usando o método de GARNER *et al.* (1931) assim como o de BROADHURST (1962). De acordo com o princípio da congruência (SCHWARZ *et al.*, 2007), as propriedades termodinâmicas dessa mistura de n-alcenos pode ser descrita por este único pseudocomponente com 40 a 41 átomos de carbono. Com a massa molar de alcenos reais entre 40 e 41 átomos de carbono, calculou-se a fração mássica do pseudocomponente e, em seguida, as frações molares entre 0.00139 e 0.0983.

A literatura de referência (Schwarz *et al.*, 2007) fornece as temperaturas experimentais (378,15 – 408,15 K) e as pressões de bolha (39,7 – 96,3 bar) do equilíbrio. São 42 pontos experimentais ao todo (obedecendo o limite estabelecido para composição do pesado), sendo todos acima do ponto crítico do propano.

Para o sistema Propano/Betume, onde o Betume de Fengsheng é uma fração real de petróleo proveniente da China tratada como um único

pseudocomponente pesado. A literatura de referência (HAN *et al.*, 1998) fornece a massa molar média do Betume, a razão molar entre o betume e o propano supercrítico, a solubilidade e a densidade do sistema a cada pressão (43,84 – 85,80 bar) e temperatura (381,15 – 398,15 K). Utilizando 1g de betume como base de cálculo, infere-se que as composições molares do betume estão entre 0,1828 e 0,3562. Ao todo, são 21 pontos experimentais ao todo (obedecendo ao limite estabelecido para composição do pesado), todos acima do ponto crítico do propano.

Sistemas acima da temperatura crítica do solvente

Dentre os sistemas apresentados, destacam-se aqui aqueles que apresentam dados acima das condições críticas do componente leve. São eles: etano com esqualano, propano com esqualano, propano com adamantano, butano com adamantano, propano com decalina, butano com diamantano, propano com naftaleno, butano com octilbenzeno, propano com cera e propano com betume.

Sistemas abaixo da temperatura crítica do solvente

Dentre o conjunto de sistemas apresentados acima, alguns também possuem dados abaixo da temperatura crítica do solvente, entre eles: etano com esqualano, propano com esqualano, butano com adamantano, butano com diamantano e butano com octilbenzeno.

Apesar de possuir dados abaixo da temperatura crítica, o sistema propano com adamantano não foi usado nesta faixa de temperatura por possuir apenas uma composição molar.

O sistema propano com eicosano possui apenas dados abaixo do ponto crítico do solvente.

Para o sistema butano/octilbenzeno, as pressões de vapor do butano nas temperaturas do sistema foram fornecidas junto aos dados de ponto de bolha da mistura. Em todos os outros sistemas, quando necessária (Eqs. 2.2 e 2.4), a pressão de saturação do componente leve precisou ser calculada pela Equação de Wagner (Eq. 2.6)

2.2 Funções objetivo

O problema da estimação de parâmetros consiste em definir uma métrica adequada – a **função objetivo** – e achar seu ponto ótimo (mínimo ou máximo, a depender da lógica da métrica utilizada) com o auxílio de técnicas numéricas ou analiticamente.

A primeira função objetivo idealizada para o problema em questão foi o somatório dos quadrados dos desvios entre a pressão de bolha calculada e a experimental, expresso pela Eq. (2.1) mostrada a seguir:

$$SQD = \sum (P_b^{calc} - P_b^{exp})^2 \quad 1^a \text{ Função Objetivo} \quad (2.1)$$

Na Eq. (2.1), SQD é o Somatório dos Quadrados dos Desvios, P_b^{calc} é a pressão de bolha calculada pelo modelo utilizado (PR ou TPT1M) e P_b^{exp} é a pressão de bolha experimental.

Entretanto, alguns sistemas selecionados para estudo possuíam baixas concentrações de soluto pesado, o que levava a uma variação de pressão de bolha relativamente pequena e, por isso, a erros na predição da pressão de vapor de solvente puro acabariam por inviabilizar uma adequada descrição dos dados experimentais. Como exemplo, na Figura 2.2, são apresentados dados experimentais (círculos cheios) para a pressão de ponto de bolha no sistema propano/triacontano a 353K (AALTO e LIUKKONEN, 1996) como uma função da composição, assim como os valores calculados pela equação de estado de Peng-Robinson (item 1.4.2.1 do Capítulo 1), sendo T_c , P_c e ω calculados por

Constantinou/Gani (item A.2.3.2 do Apêndice 1) sendo representado pela linha contínua. A predição do modelo representa qualitativamente o comportamento observado experimentalmente, porém apresenta desvios sistemáticos significativos. É também apresentado nesta figura (linha pontilhada na Figura 2.2) o ajuste deste modelo aos dados experimentais a partir da estimação do melhor conjunto de valores para os parâmetros críticos (T_c , P_c e ω) do componente pesado, utilizando como função objetivo a expressão apresentada na Eq.(2.1). Como pode ser observado, o modelo ajustado por esta estratégia, além de não representar satisfatoriamente os dados experimentais, incorpora um erro significativo no valor da derivada $(\partial P_b / \partial x_2)_T$.

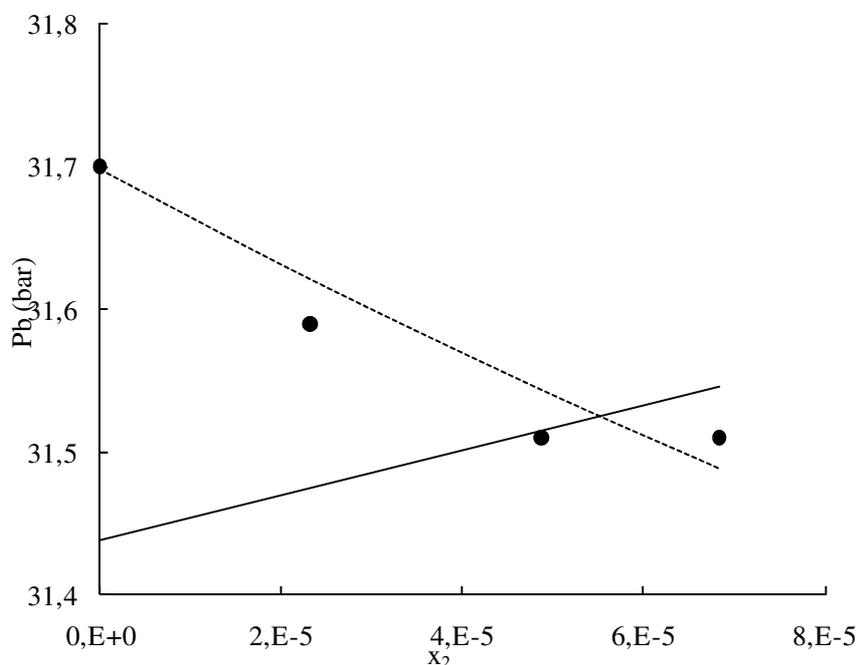


Figura 2.2 - Pressão de ponto de bolha no sistema propano/triacontano a 353K como uma função da composição. Simbolos representam dados experimentais. Linha pontilhada representa os valores calculados pelo modelo de Peng-robinson e parâmetros críticos do componente pesado por Constantinou/Gani. Linha contínua representa os valores calculados pelo modelo de Peng-robinson com parâmetros críticos do componente pesado estimados utilizando como função objetivo a expressão apresentada na Eq.(2.1)

Usando-se a lógica da derivada primeira, uma vez que a pressão de bolha calculada nesse último caso foi essencialmente linear com a composição (levando-se em consideração o erro experimental) e sendo necessário anular

erros sistemáticos, optou-se por substituir o SQD em pressão pelo SQD na variação da pressão de bolha com a fração molar do componente pesado ($\Delta P_b/x_2$), resultando na Eq (2.2) apresentada abaixo:

$$SQD = \sum \left(\frac{\Delta P_b^{calc}}{x_2} - \frac{\Delta P_b^{exp}}{x_2} \right)^2 \quad 2^a \text{ Função Objetivo} \quad (2.2)$$

onde $(\Delta P_b/x_2)^{calc}$ é a variação da pressão de bolha com a fração molar do pesado calculada pelo modelo, e $(\Delta P_b/x_2)^{exp}$ é a variação obtida pelos dados experimentais. Estas variações são obtidas pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta P_b}{x_2} = \frac{P_b(T; x_2) - P_b(T; 0)}{x_2} \quad (2.3)$$

onde P_b é a pressão de bolha, x_2 é a fração molar onde o índice “2” indica ser a do pesado, $(T;x_2)$ expressa temperatura constante e fração molar do pesado constante e $(T;0)$ expressa temperatura constante e ausência do componente pesado, ou seja, onde o componente leve está puro.

Com esta segunda função objetivo, não importa se está ocorrendo um erro sistemático da Pressão do puro, pois ele está sendo descontado.

Esta metodologia pode ser conferida com mais detalhes em trabalho publicado no XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, reproduzido no Apêndice 3. O trabalho citado permitiu encerrar um ciclo de avaliações com a função objetivo apresentada na Eq. (2.3).

No decorrer deste estudo, com o estudo de novos dados experimentais, concluiu-se que, apesar da lógica da derivada primeira parecer ser a mais promissora, estava-se dando um peso muito alto aos valores em composição baixa do pesado. Por esta razão, foi proposta, uma nova função objetivo, representada pela Eq 2.4 abaixo:

$$SQD = \sum_i (\Delta P_{b,i}^{calc} - \Delta P_{b,i}^{exp})^2 \quad 3^a \text{ Função Objetivo} \quad (2.4)$$

onde ΔP_b^{calc} e ΔP_b^{exp} são as variações das pressões de bolha calculadas pelo modelo e obtidas pelos dados experimentais, respectivamente. Estas variações são obtidas pela seguinte expressão:

$$\Delta P_b = P_b(T; 0) - P_b(T; x_2) \quad (2.5)$$

onde ΔP_b é a diferença entre a pressão de vapor do solvente puro, $P_{pb}(T; 0)$ e a pressão de bolha da mistura, $P_{pb}(T; x_2)$, onde x_2 representa a fração molar do pesado.

O desempenho desta metodologia pode ser analisado no trabalho apresentado no VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties For Process Design, reproduzido integralmente no Apêndice 4. Esse trabalho levou ao segundo ciclo de avaliações da função objetivo.

Quando os valores das pressões de vapor do componente leve puro não estão disponíveis na referência de onde são retirados os dados de ponto de bolha, as mesmas são calculadas pela equação de Wagner (1973, 1977) (Equação 2.6):

$$\ln P_{vp,r} = \ln P_c + \frac{a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5}{T_r} \quad (2.6)$$

onde $P_{vp,r}$ é a pressão de vapor reduzida, T_r é a temperatura reduzida e $\tau = 1 - T_r$ e as constantes a , b , c e d são parâmetros críticos do componente leve encontrados na literatura (POLING *et al.*, 2001).

Para o sistema butano/octilbenzeno as pressões de vapor do solvente foram obtidas a partir da interpolação dos dados de $\ln(P_{pb})$ versus $1/T$ (onde T é a temperatura e P_{pb} é a pressão do ponto de bolha) disponíveis na referência original (Leeuw *et al.*, 1994). Os sistemas etano/esqualano, propano/esqualano, propano/eicosano e butano/octilbenzeno, por terem parte

dos dados abaixo da temperatura crítica, puderam ser ajustados por todas as funções objetivos propostas ao longo do estudo (Equações 2.1, 2.2 e 2.4).

A despeito da maior sensibilidade da 2ª e da 3ª Funções Objetivo, estas podem ser usadas apenas para sistemas com temperatura abaixo da T_c do solvente, que são muito poucos na literatura, frente aos dados encontrados de experimentos com temperaturas de operação acima da T_c do solvente, o que levou este estudo a se concentrar na 1ª Função objetivo proposta.

Com isso, no terceiro ciclo de avaliações da função objetivo, todos os outros sistemas foram avaliados pela primeira função objetivo (Equação 2.1). Apesar desta função objetivo não corrigir possíveis erros sistemáticos, ela permite ajustar dados experimentais de ponto de bolha obtidos acima da temperatura crítica do componente leve.

O peso molecular do soluto foi informado em todos os casos e não foi mudado durante a minimização da função objetivo.

2.3 Estratégia de ajuste

Este estudo propõe a modelagem do equilíbrio de fases entre hidrocarbonetos leves e pesados, a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (VLE), buscando o melhor ajuste entre os dados experimentais de pressão de bolha e as propriedades calculadas com os modelos de Peng-Robinson (PR) e de Teoria da Polimerização Termodinâmica Modificada (TPT1M), detalhados no item 1.5 do Capítulo I do presente trabalho.

Além disso, para o componente pesado das misturas, os parâmetros estimados foram:

- T_c , P_c e ω para o modelo de Peng-Robinson (1976)
- número de segmentos (m), energia de interação de segmentos (ϵ/k) e diâmetro segmental (σ) para o modelo TPT1M (Paredes *et al.*, 2001) (considerando a largura do poço das substâncias pesadas igual à do solvente leve)

Para o modelo de Peng-Robinson foram comparados os valores convergidos para esses parâmetros com os valores obtidos com o método de contribuição de grupos de Constantinou/Gani (1994) (Eq. 1.12), buscando analisar se o procedimento proposto é capaz de gerar uma propriedade aparente consistente com o valor esperado. Para o modelo TPT1M, os parâmetros convergidos foram utilizados no cálculo de T_c , P_c e ω do componente pesado, possibilitando uma análise comparativa análoga com os métodos de contribuição de grupos. Esse cálculo foi realizado buscando-se o valor de temperatura e densidade crítica e satisfazem às duas equações que caracterizam o ponto crítico, ou seja, derivadas primeira e segunda da pressão com o volume nulas no ponto crítico. Após essa etapa o fator acêntrico foi calculado de acordo com a Eq. 2.7.

$$\omega = -1,0 - \log (P_r)_{Tr=0,7} \quad (2.7)$$

Os dados experimentais ajustados pela 1ª função objetivo (Eq. 2.1) foram aqueles cujos experimentos foram realizados a qualquer temperatura, inclusive aquelas acima da temperatura crítica.

Os dados experimentais ajustados pela 2ª e 3ª funções objetivos (Eqs. 2.3 e 2.4), foram aqueles com baixa concentração de soluto e cujas temperaturas permitiam a possibilidade de medição da pressão de saturação do hidrocarboneto leve puro, ou seja, apenas aqueles experimentos cujos pontos de pressão de bolha foram medidos abaixo da temperatura crítica do solvente (componente leve puro).

O método de contribuição de grupo escolhido para estimar T_c , P_c e K (o parâmetro constante K na função de temperatura do parâmetro “a” de Peng Robinson) foi o de Constantinou and Gani (Reid *et al.*, 2000) Esses valores foram usados para gerar estimativas iniciais no processo de ajuste do modelo de Peng-Robinson. Intervalos de regressão iniciais para TPT1M foram obtidos dos parâmetros típicos obtidos por Paredes *et al.* (2001).

2.4 Metodologia de minimização

Tanto o modelo de Peng-Robinson quanto o modelo TPT1M foram usados sem parâmetros binários ajustáveis, com a finalidade de embutir toda a informação termodinâmica nos parâmetros estimados. A avaliação desta abordagem será discutida no Capítulo 3 deste trabalho.

O algoritmo utilizado para estimação foi o algoritmo de ponto de bolha com abordagem $\phi - \phi$, representado, de forma simplificada, na Figura 1.5 do Primeiro Capítulo.

Os métodos numéricos utilizados para otimização dos dados foram: o método estocástico Enxame de Partículas (“Particle Swarm Optimization”), (Biscaia *et al.*, 2004), para separar o intervalo mais provável de existência do mínimo, e o método determinístico quasi-Newton, para acelerar a convergência para o mínimo (Anderson *et al.*, 1978).

Capítulo 3 - Resultados e Discussões

O desempenho da metodologia proposta no capítulo anterior será analisado em duas etapas: avaliação da capacidade dos modelos em descrever os dados de pressão de bolha e a comparação dos parâmetros estimados com os valores calculados pelos modelos.

Na primeira parte desta análise, focou-se na descrição dos dados experimentais, já que uma boa performance desta etapa provavelmente leva a uma boa descrição de outras propriedades de equilíbrio de fases.

Na segunda parte da análise, focou-se no conhecimento da natureza química do composto pesado pelos parâmetros estimados, que não precisam ser necessariamente muito próximos dos valores esperados, mas ao menos preservar uma clara correlação com estes.

3.1 Descrição dos dados de pressão de bolha

Todos os resultados apresentados no presente trabalho provêm dos sistemas (Tabela 2.1) ajustados com a Primeira Função Objetivo (Eq. 2.1). Esta função objetivo escolhida é a mais simples, porém a mais abrangente, já que pode ser utilizada tanto para sistemas com temperaturas abaixo e acima da crítica.

Os resultados obtidos com a Segunda Função Objetivo (Eq. 2.2) podem ser conferidos com mais detalhes em trabalho publicado no XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (Cobeq 2008), reproduzido no Apêndice 3. Estes resultados compreendem apenas temperaturas abaixo da crítica, já que com a função objetivo utilizada, buscou-se eliminar o erro sistemático através da subtração da pressão de saturação do componente leve. Entretanto, discussões sobre esse trabalho apontaram para a possibilidade de misturas muito pobres em soluto estarem influenciando demais na função objetivo, o que ensejou o trabalho com uma terceira.

Os resultados obtidos com a Terceira Função Objetivo (Eq. 2.3) podem ser observados no trabalho apresentado no VIII Iberoamerican Conference on Phase

Equilibria and Fluid Properties for Process Design (Equifase 2009), reproduzido integralmente no Apêndice 4. Bons resultados foram obtidos para os sistemas estudados ao se eliminar o erro sistemático, assim como na Segunda Função Objetivo, porém com a melhoria de não dar um peso muito grande à fração molar do pesado.

Nas correlações realizadas, foram utilizadas a equação de estado de Peng-Robinson (**PR**, Eq.1.1) e a equação de estado baseada na Teoria de Polimerização Termodinâmica de Primeira Ordem Modificada (**TPT1M**, Eq. 1.20).

Para sistemas que apresentavam temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica do solvente (T_c), os resultados apresentados nos gráficos abaixo (Figs. 3.1a a 3.11b) foram obtidos com ajuste dos dados por dois conjuntos de parâmetros diferentes: os obtidos apenas com dados abaixo da T_c e aqueles obtidos apenas com dados acima da T_c . Apesar de também ter sido feito o ajuste para um conjunto de parâmetros globais, ou seja, aqueles que abrangem todas as faixas de temperatura concomitantemente, os gráficos destes não foram reproduzidos neste espaço por motivo de clareza, já que foram observados resultados análogos aos aqui apresentados.

Os resultados obtidos estão dispostos conforme natureza química do componente pesado.

3.1.1 Componentes pesados parafínicos:

Para o sistema Propano/Eicosano ($C_3H_8/C_{20}H_{42}$), cujo componente pesado é uma n-parafina, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 279,29 e 358,56 K, com composição molar do Eicosano entre 0,0503 e 0,4319. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 5,52 e 32,47 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Gregorowicz *et al.* (1992).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** e de **TPT1M** (Figs. 3.1a e 3.1b, respectivamente) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, porém todas elas se encontravam abaixo da temperatura crítica do propano ($T < T_c$).

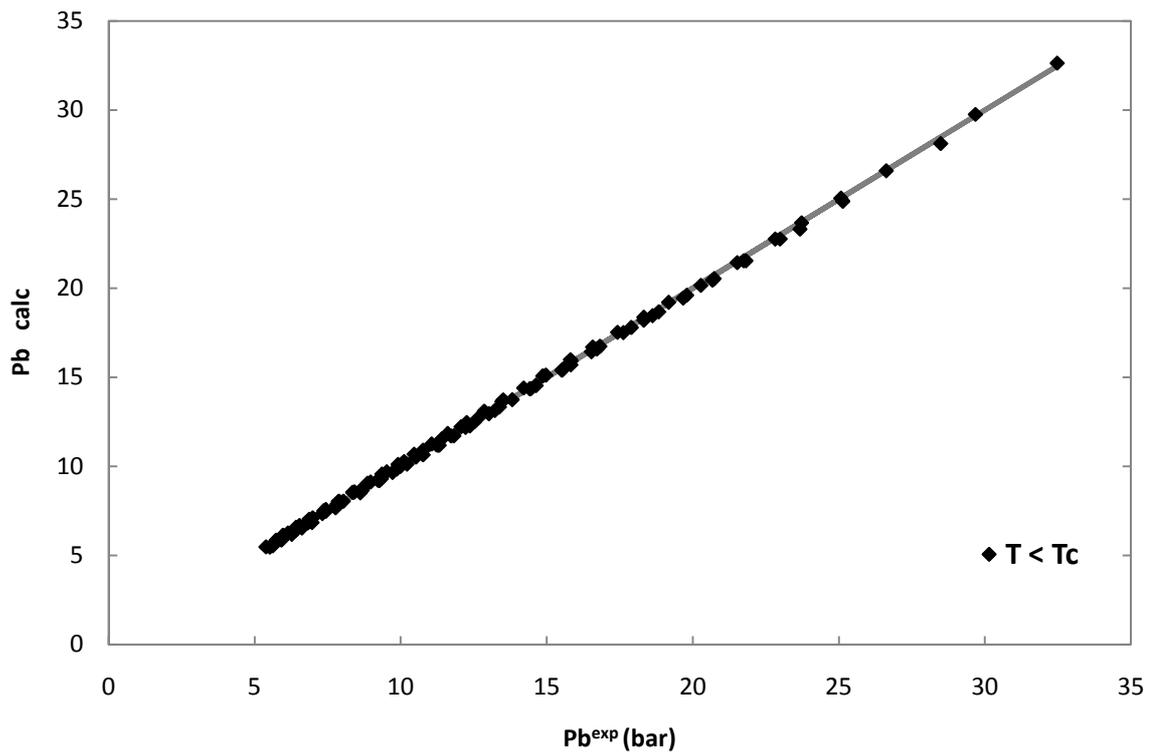


Figura 3.1a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Eicosano, a temperaturas abaixo da T_c do solvente

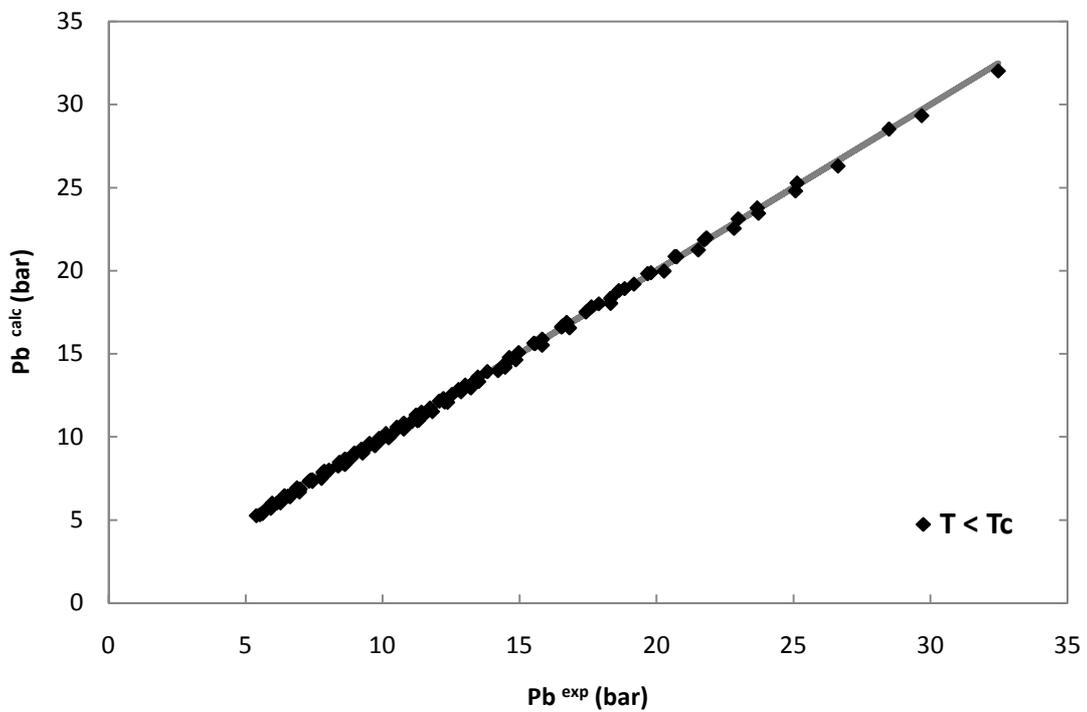


Figura 3.1b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Eicosano, a temperaturas abaixo da T_c do solvente

A partir da análise das Figuras 3 (a e b), observa-se que os dados experimentais de ponto de bolha são bem descritos pelos dois modelos utilizados (PR e TPT1M). Esse bom desempenho deve-se ao fato de a natureza química dos componentes ser igual e da temperatura não ultrapassar a crítica do solvente.

Para o sistema Etano/Esqualano ($C_2H_6/C_{30}H_{62}$), cujo componente pesado é uma iso-parafina, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 248,78 e 472,79 K, com composição molar do Esqualano entre 0,0201 e 0,4969. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 8,65 e 162,4 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Nanu *et al.* (2003).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.2a) e de **TPT1M** (Fig. 3.2b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, ou seja, abaixo da temperatura crítica do etano ($T < T_c$) e acima desta ($T > T_c$).

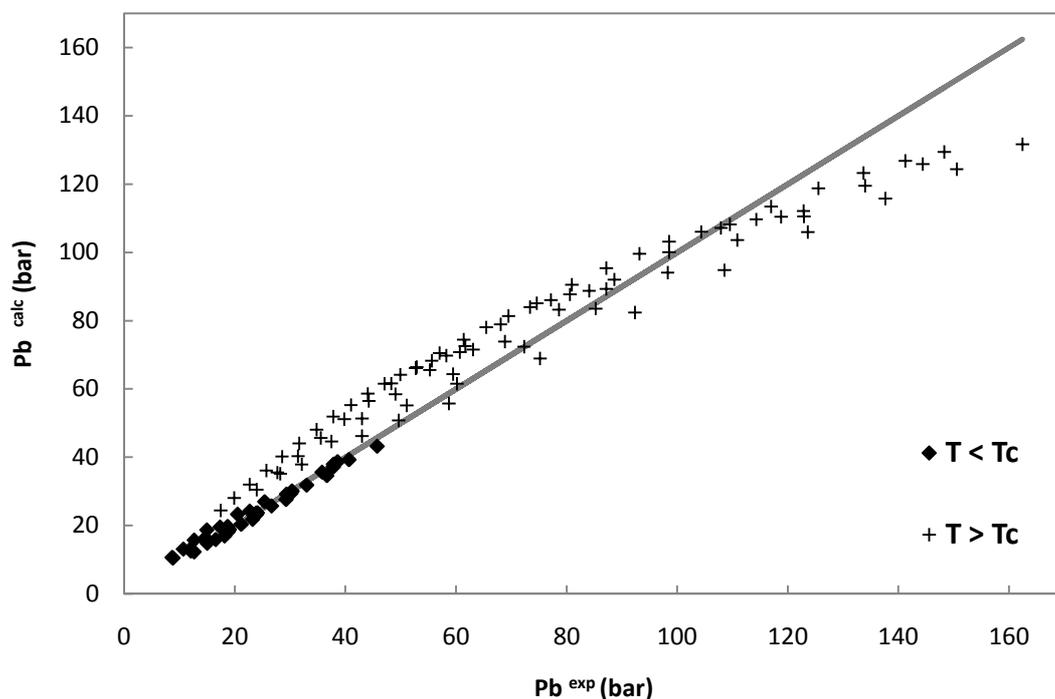


Figura 1.2a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Etano + Esqualano, a temperaturas abaixo e acima da T_c do solvente

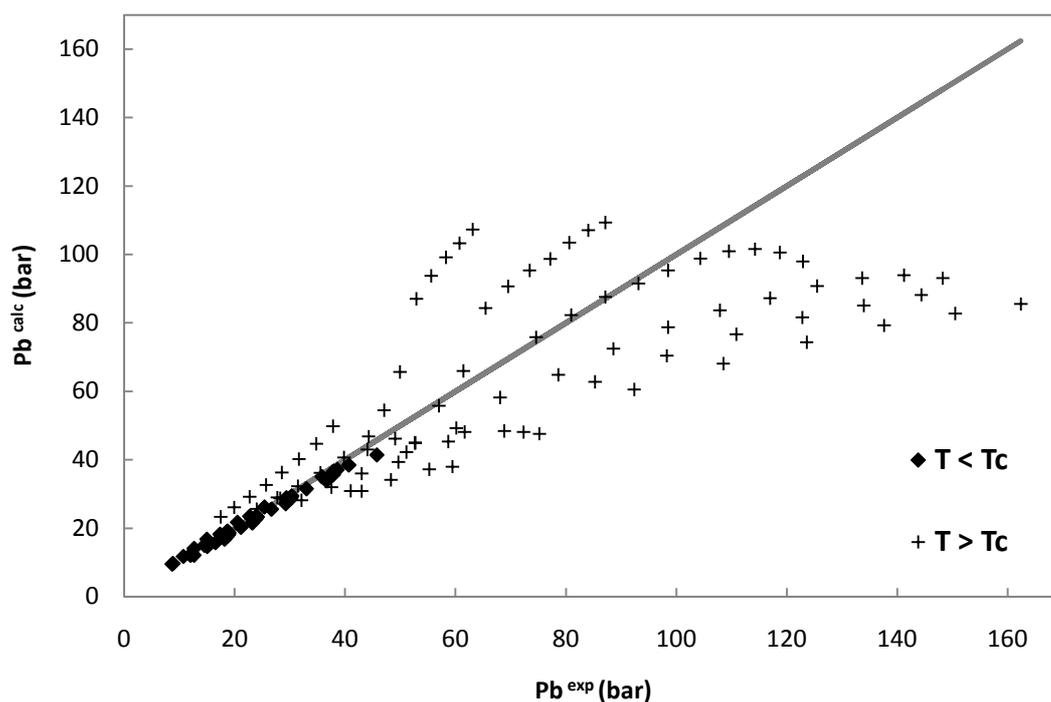


Figura 3.2b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Etano + Esqualano, a temperaturas abaixo e acima da T_c do solvente

Os resultados indicam que ambos os modelos descrevem igualmente bem dados abaixo da temperatura crítica do componente leve, porém, acima da temperatura crítica o modelo de PR ajusta melhor os dados experimentais do que o TPT1M.

O desempenho do TPT1M é melhorado no próximo sistema apresentado (Figs. 3.3a-b), que possui uma faixa de temperatura equivalente, o mesmo componente pesado, porém com um componente leve de cadeia ligeiramente maior: o sistema Propano/Esqualano ($C_3H_8/C_{30}H_{62}$). Os dados experimentais utilizados para este ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 263,45 e 473,34 K, com composição molar do Esqualano entre 0,0197 e 0,4988. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 3,49 e 116,07 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Nanu *et al.* (2003).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.3a) e de **TPT1M** (Fig. 3.3b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, ou seja, abaixo da temperatura crítica do etano ($T < T_c$) e acima desta ($T > T_c$).

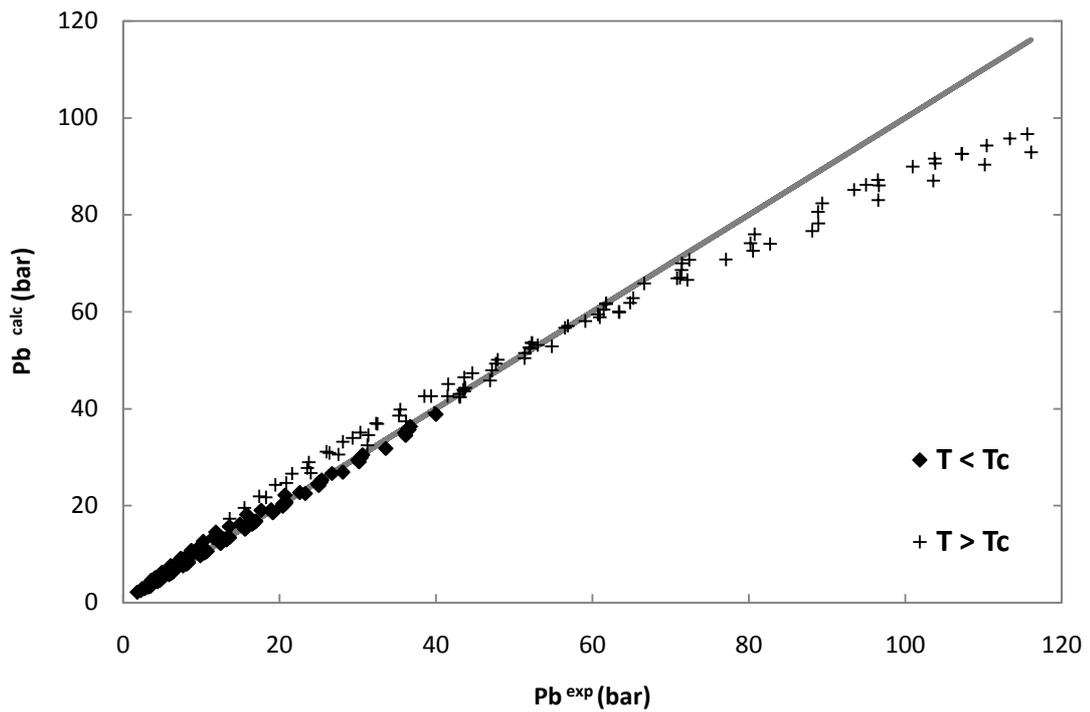


Figura 3.3a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Esqualano , a temperaturas abaixo e acima da Tc do solvente

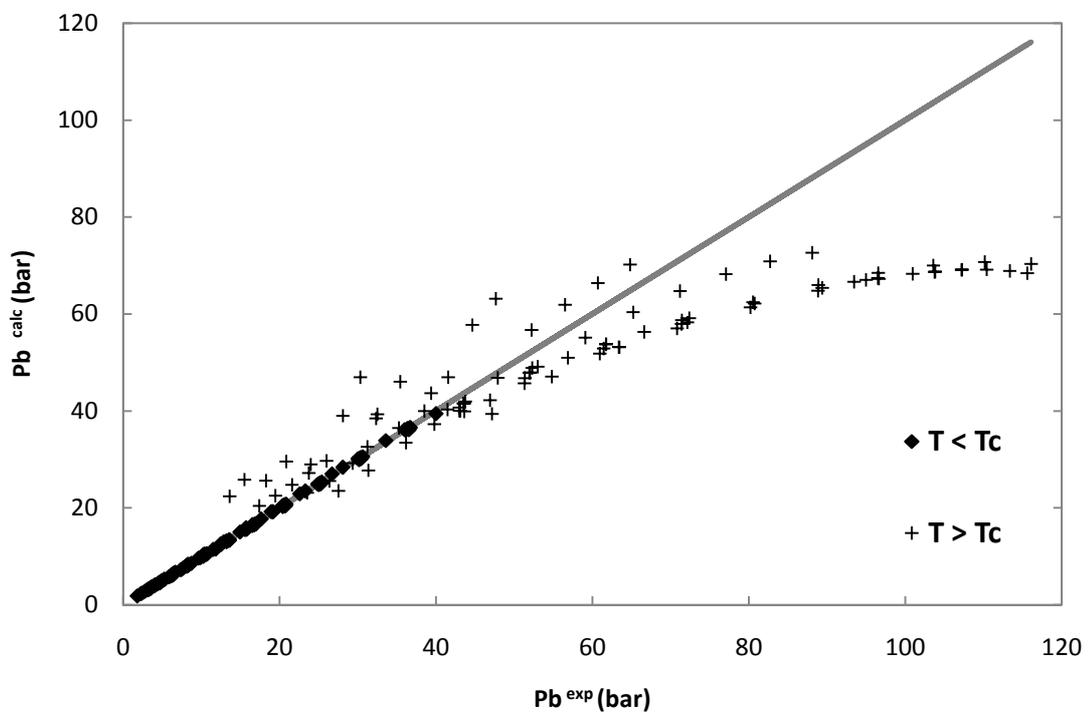


Figura 3.3b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Esqualano , a temperaturas abaixo e acima da Tc do solvente

Os resultados indicam que ambos os modelos descrevem igualmente bem dados abaixo da temperatura crítica do componente leve, porém, acima da temperatura crítica o modelo de PR ajusta melhor os dados experimentais do que o TPT1M. Devido à única mudança entre este sistema e o anterior (etano/esqualano) ser o componente leve, conclui-se que a melhor descrição do sistema com o propano pelo modelo TPT1M se deve à menor diferença de tamanho entre os componentes leve e pesado do sistema. Isso se deve ao fato dos parâmetros do segmento de cadeia utilizados no modelo, para uma série homóloga de n-alcenos, serem aproximadamente independentes de tamanho de cadeia apenas para hidrocarbonetos maiores que butano. Assim, há uma significativa diferença entre o desempenho do modelo em misturas de hidrocarbonetos pesados e leves para leves até butano, esperando-se resultados tanto melhores quanto maior o tamanho da cadeia do leve.

3.1.2 Componentes pesados naftênicos (ou cicloalcanos):

Para o sistema Propano/Decalina ($C_3H_8/C_{10}H_{18}$), cujo componente pesado é um cicloalcano, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 392,0 e 439,0 K, com composição molar da Decalina entre 0,078 e 0,505. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 25,4 e 77,4 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Tobaly e Marteau (2004).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.4a) e de **TPT1M** (Fig. 3.4b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, porém todas elas se encontravam acima da temperatura crítica do propano ($T > T_c$).

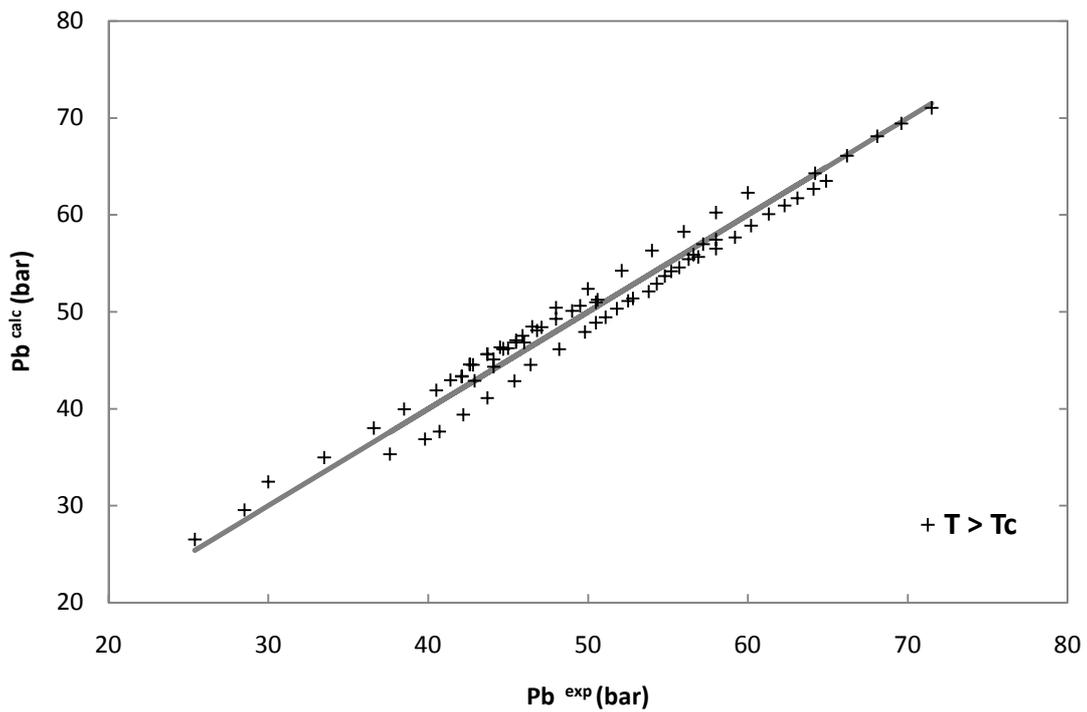


Figura 3.4a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Decalina , a temperaturas acima da T_c do solvente

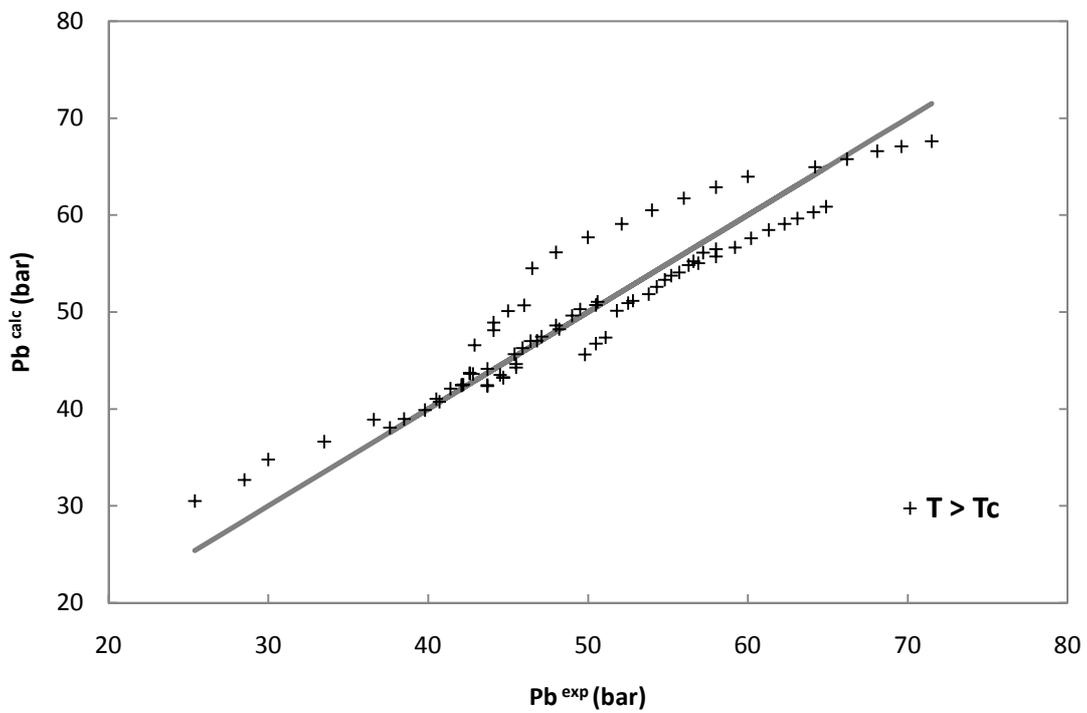


Figura 3.4b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Decalina , a temperaturas acima da T_c do solvente

O modelo TPT1M não descreveu com tanta acurácia os dados de pressão de bolha do sistema Propano/Decalina quanto o modelo de PR, porque essa versão do modelo foi idealizada para descrever bem propriedades de cadeias lineares, e não uma estrutura cíclica como o de um composto naftênico. É interessante observar que a correlação desses dados pelo modelo PR, acima da temperatura crítica do solvente, ocorreu com desempenho superior a de outros sistemas nas mesmas condições. A provável explicação para esse resultado é o fato da molécula naftênica estudada apresentar dois anéis fundidos, e por isso apresentar estrutura mais próxima à esférica do que as outras substâncias estudadas, situação na qual a regra de mistura utilizada é esperada descrever melhor as propriedades da mistura.

Para o sistema Propano/Adamantano ($C_3H_8/C_{10}H_{16}$), cujo componente pesado é um naftênico, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 304,27 e 503,06 K, com composição molar do Adamantano entre 0,0486 e 0,4988. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 10,6 e 92,5 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Poot e de Loos (2004).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Figs. 3.5a) e de **TPT1M** (Figs. 3.5b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, sendo algumas acima e outras abaixo da temperatura crítica do propano ($T > T_c$).

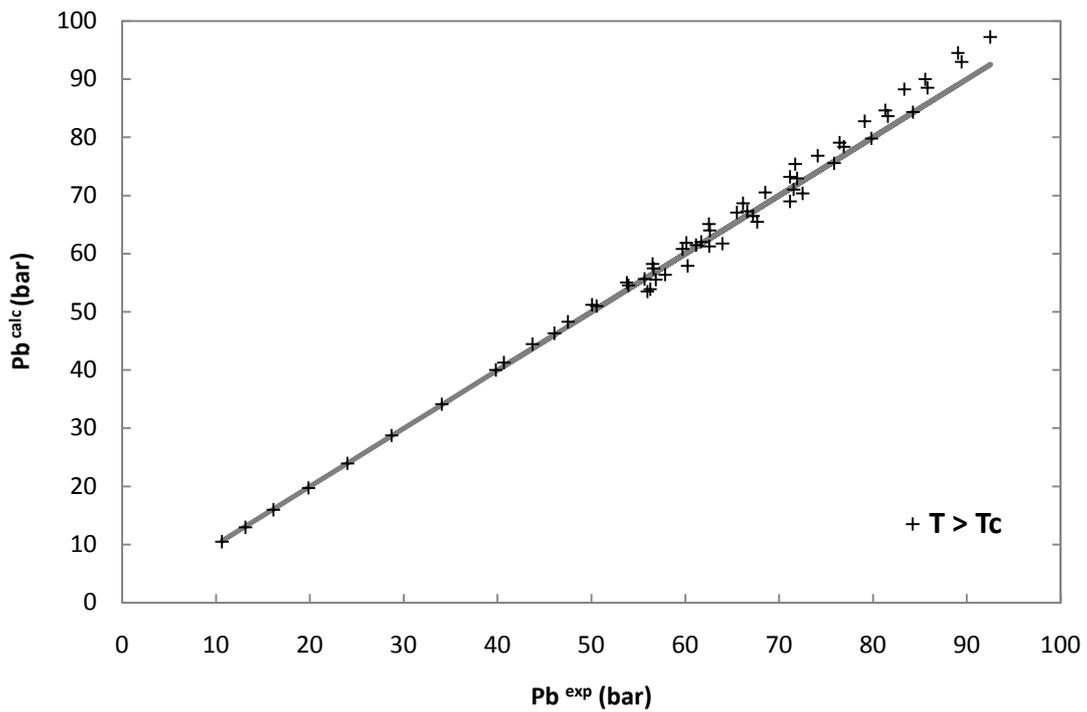


Figura 3.5a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Adamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

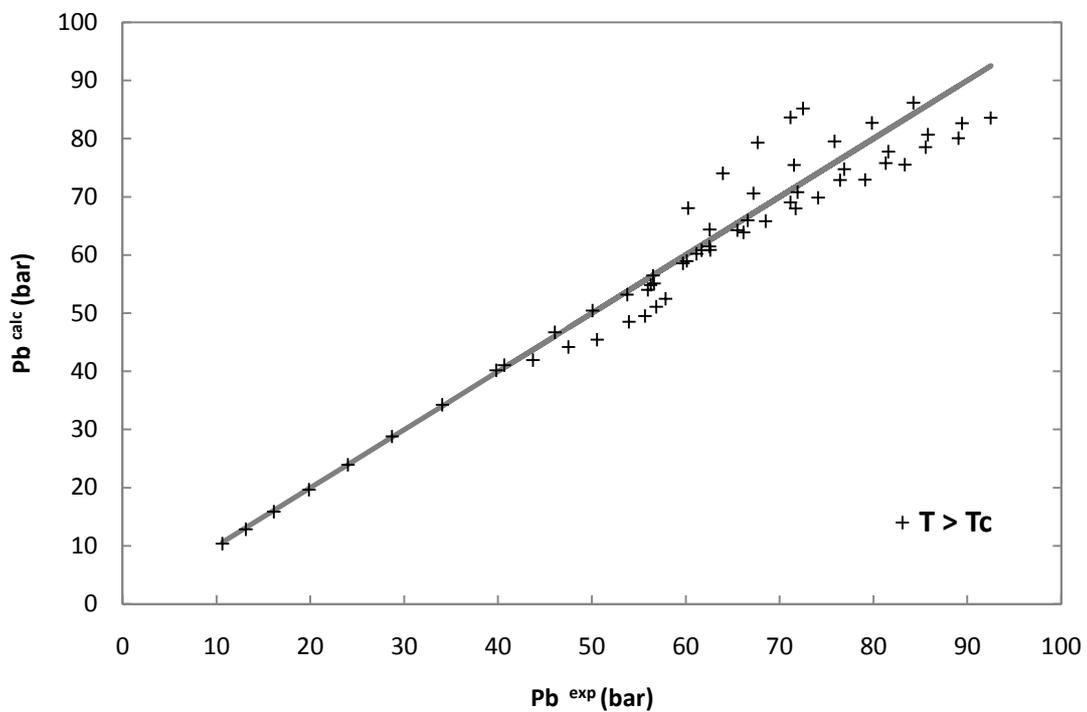


Figura 3.5b2 - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Adamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

Novamente, como para o sistema Propano/Decalina, o modelo de PR representou melhor os dados do equilíbrio de fases do que o modelo TPT1M, devido a este último ter sido desenvolvido para cadeias lineares. De forma análoga ao sistema anterior, os resultados com o modelo PR para essa mistura foram superiores aos encontrados para misturas com n-alcenos maiores, também devido à maior esfericidade do soluto. Para o modelo TPT1M pode ter ocorrido compensação de efeitos, sendo a diferença entre os parâmetros do segmento do solvente leve e do n-alceno de tamanho infinito compensadas pela simplificação da descrição da molécula naftênica como uma molécula linear efetivo.

O próximo sistema apresentado (Figs. 3.6a-b), possui uma faixa de temperatura equivalente, o mesmo componente pesado, porém com um componente leve de cadeia ligeiramente maior: o sistema Butano/Adamantano ($C_4H_{10}/C_{10}H_{16}$). Os dados experimentais utilizados para este ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 285,10 e 489,72 K, com composição molar do Adamantano entre 0,0495 e 0,4518. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 1,69 e 56,02 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Poot *et al.* (2003).

Os dados também foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.6a) e de **TPT1M** (Fig. 3.6b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, sendo algumas acima e outras abaixo da temperatura crítica do butano ($T > T_c$).

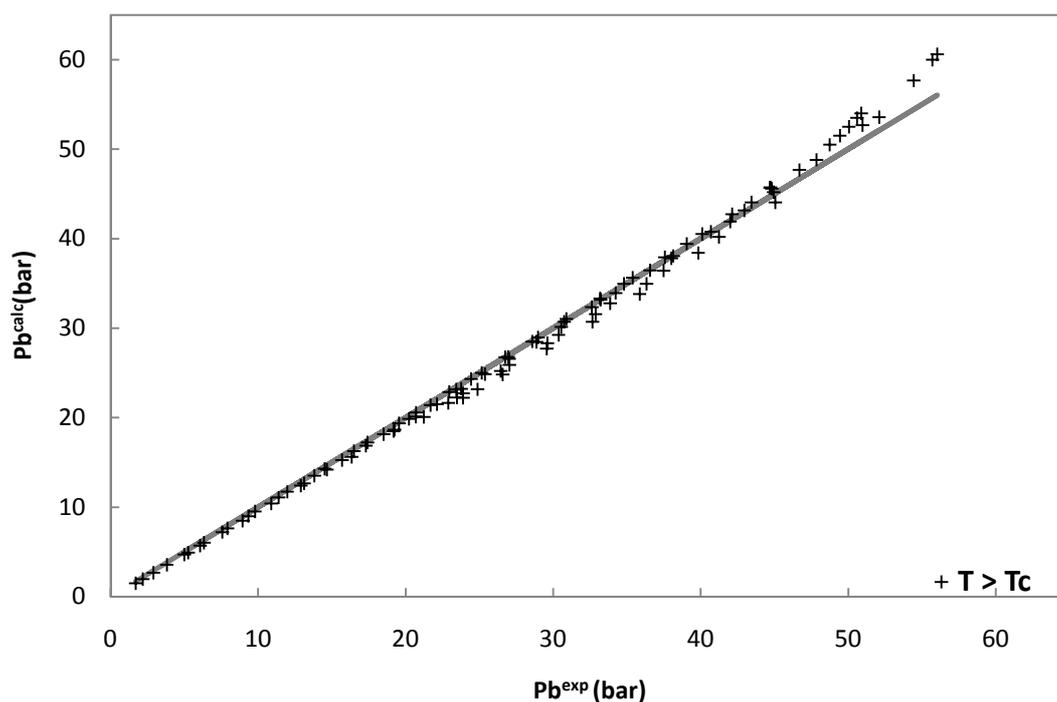


Figura 3.6a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Butano + Adamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

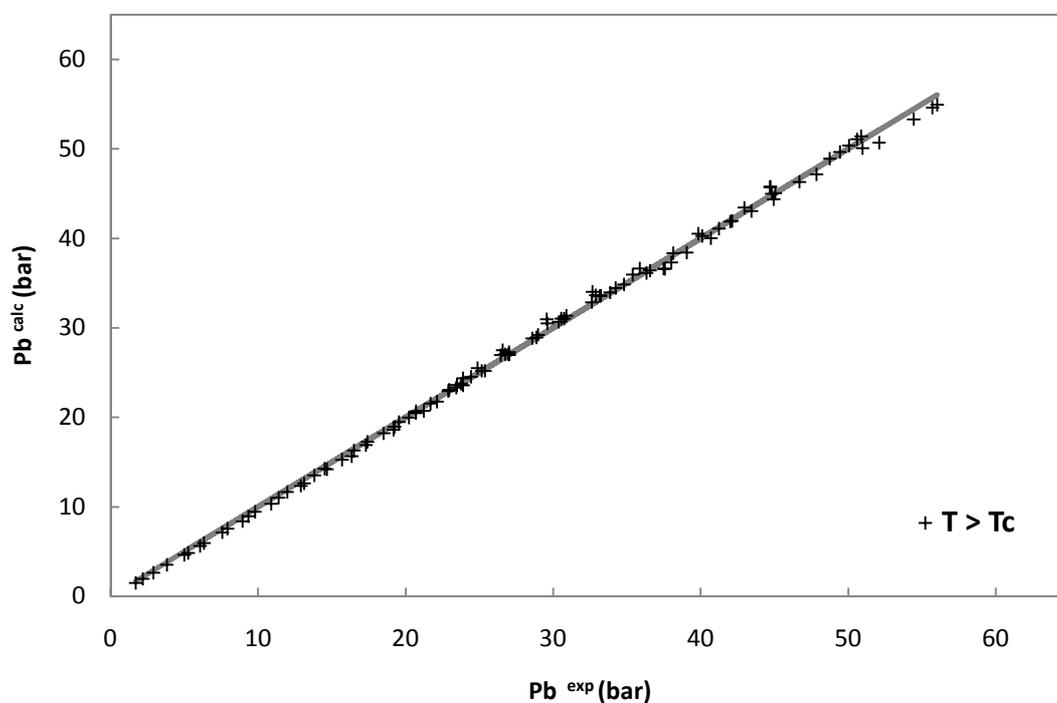


Figura 3.6b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Butano + Adamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

Assim como para os sistemas contendo compostos pesados parafínicos, observa-se uma sensível melhora no desempenho do TPT1M para este sistema em relação ao anterior, que emprega o propano como solvente. Como comentado anteriormente, quanto mais próximo do pentano o solvente se encontra, melhor a descrição dos dados experimentais pelo modelo TPT1M. É interessante ressaltar também que o adamantano é um biciclo, e apresenta estrutura aproximadamente esférica.

Para o sistema Butano/Diamantano ($C_4H_{10}/C_{14}H_{20}$), cujo componente pesado também é naftênico, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 342,68 e 502,77 K, com composição molar do Diamantano entre 0,0223 e 0,445. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 7,95 e 69,40 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Poot *et al.* (2003).

Os dados também foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.7a) e de **TPT1M** (Fig. 3.7b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, sendo algumas acima e outras abaixo da temperatura crítica do butano.

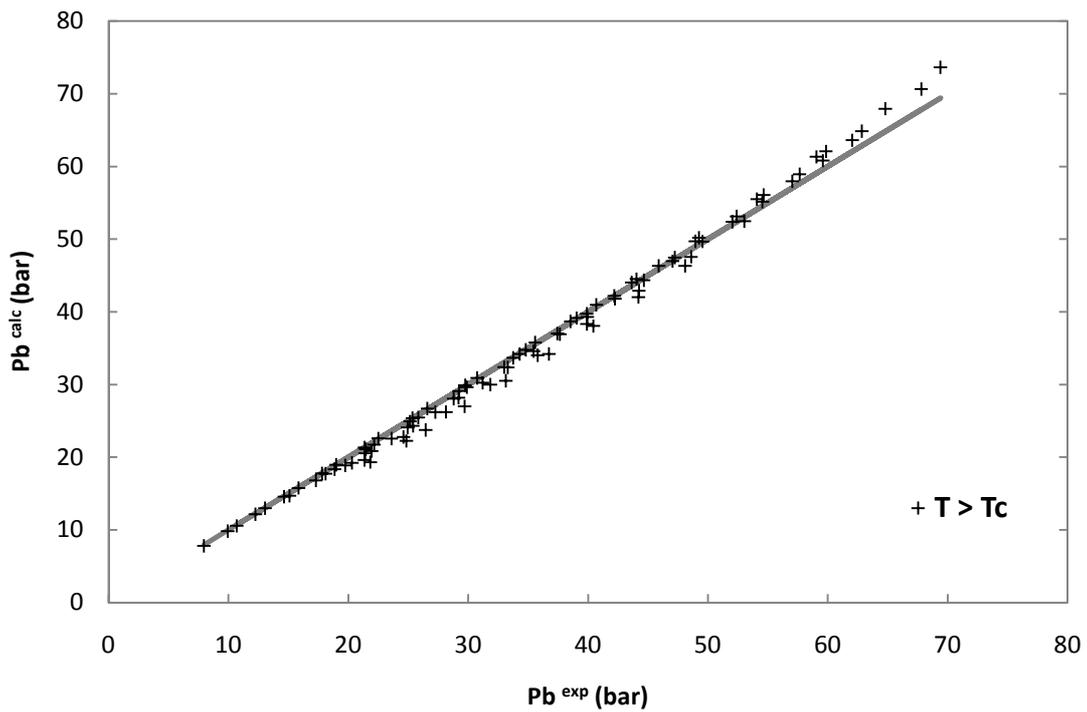


Figura 3.7a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Butano + Diamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

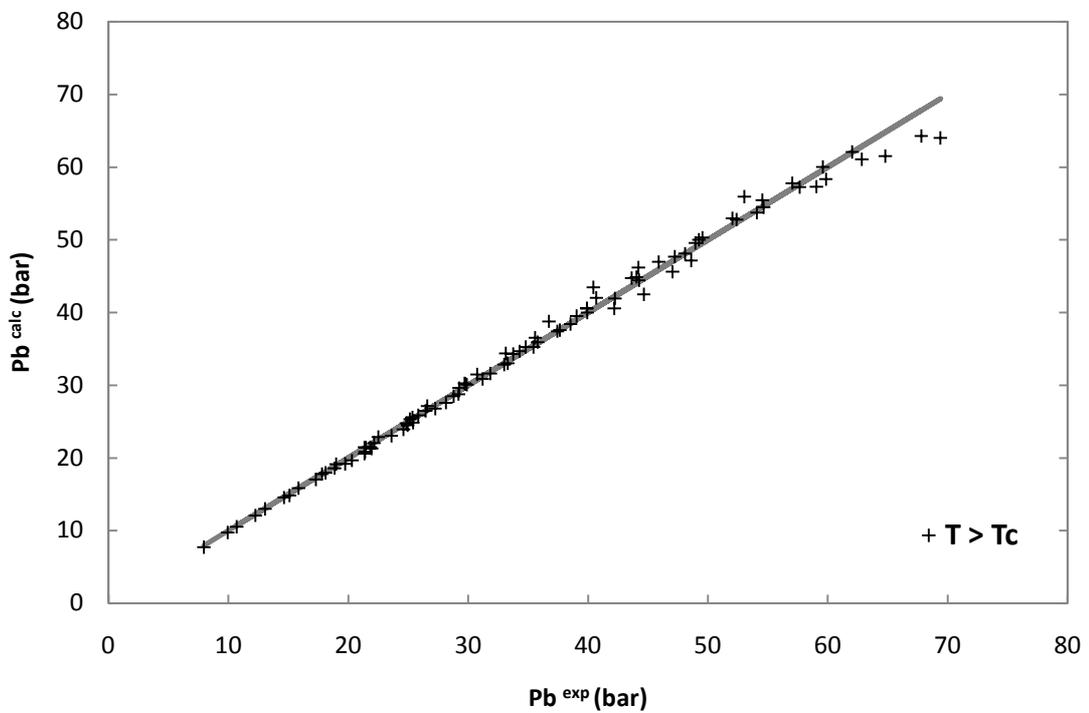


Figura 3.7b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Butano + Diamantano, a temperaturas acima da T_c do solvente

Apesar do aumento da complexidade e tamanho do soluto, os resultados encontrados foram tão bons quanto para o sistema anterior, indicando que a utilização de butano como solvente é suficiente para uma boa descrição de dados de equilíbrio com naftênicos mesmo em temperaturas acima da crítica do solvente. Esse resultado estima trabalhos futuros que incluam dados ponto de bolha de misturas de butano e/ou pentano com n-alcenos grandes na modelagem do equilíbrio de fases através da estimação de parâmetros característicos do soluto pesado

3.1.3 Componentes pesados aromáticos:

Para o sistema Butano/Octilbenzeno (C_4H_{10} / $C_{14}H_{22}$), cujo componente pesado é um aromático com grande ramificação parafínica, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 340,0 e 420,0 K, com composição molar do Octilbenzeno entre 0,1011 e 0,4006. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 5,1 e 44,6 bar. Todo o conjunto de dados experimentais foi apresentado por Leeuw *et al.* (1994).

Os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.8a) e de **TPT1M** (Figs. 3.8b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, ou seja, abaixo da temperatura crítica do butano ($T < T_c$).

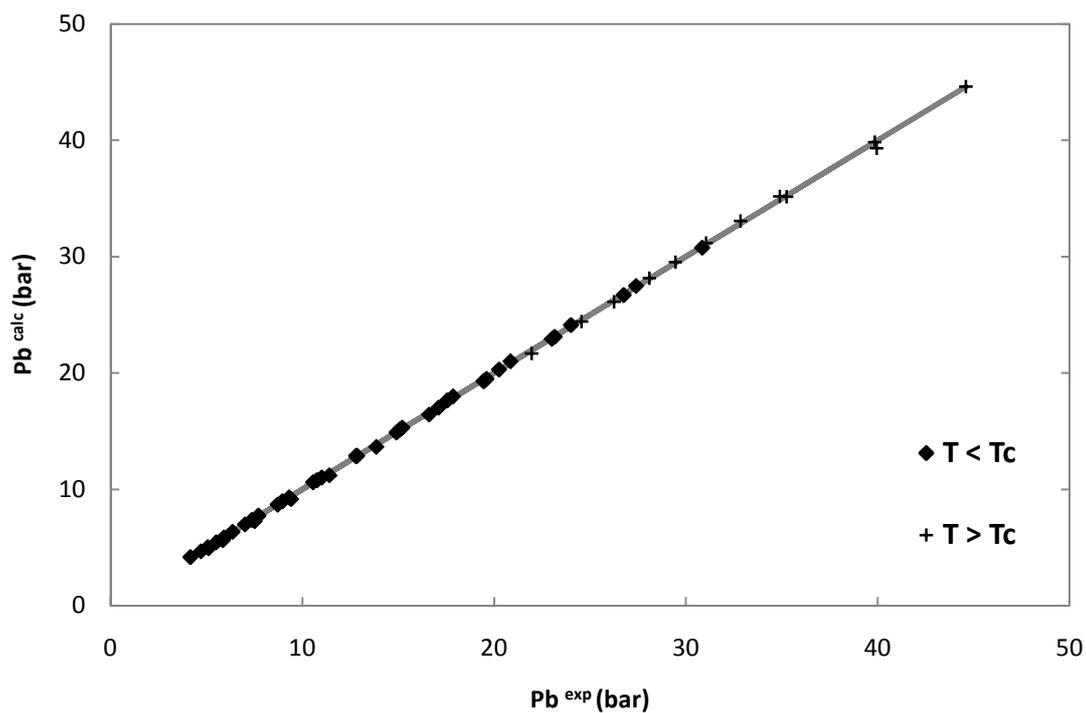


Figura 3.8a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Butano + Octilbenzene, a temperaturas abaixo e acima da T_c do solvente

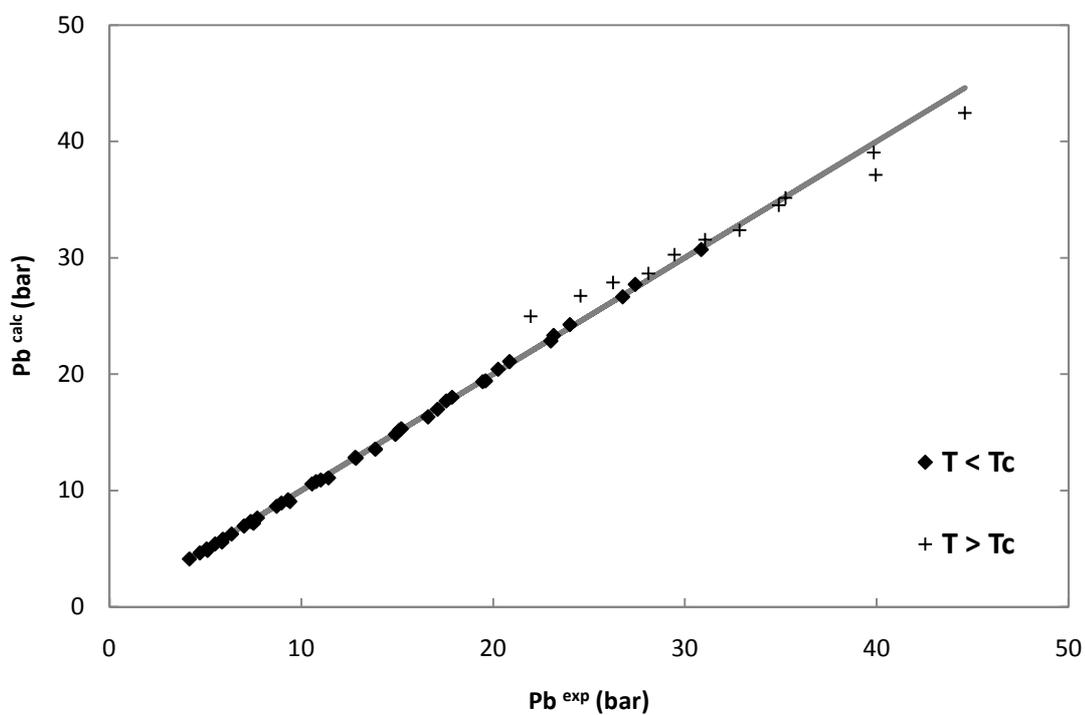


Figura 3.8b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Butano + Octilbenzene, a temperaturas abaixo e acima da T_c do solvente

Ambos os modelos descrevem bem os dados experimentais, como pode ser observado para todos os sistemas que possuem o butano como solvente, apesar da maior assimetria em natureza química do sistema, e da menor esfericidade do soluto. Esse resultado corrobora com a conclusão de que os dados experimentais de ponto de bolha podem ser bem descritos pela estimação dos parâmetros do soluto quando a temperatura do sistema é inferior à crítica do solvente, para qualquer assimetria em tamanho, forma ou natureza química.

Para o sistema Propano/Naftaleno ($C_3H_8/C_{10}H_8$), onde o componente pesado é um poli-aromático, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 373,0 e 443,0 K, com composição molar do Naftaleno entre 0,045 e 0,469. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 35,5 e 87,2 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Tobaly e. Marteau (2004).

Os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.9a) e de **TPT1M** (Fig. 3.9b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, porém todas elas se encontravam acima da temperatura crítica do propano ($T > T_c$).

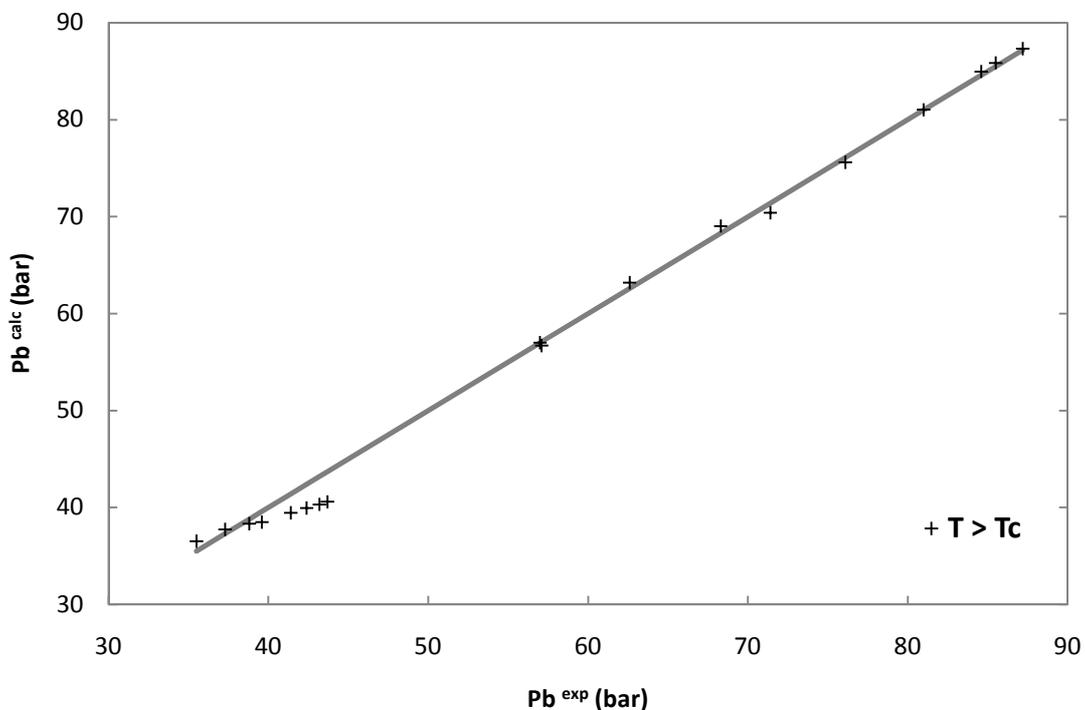


Figura 3.9a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Naftaleno, a temperaturas acima da T_c do solvente

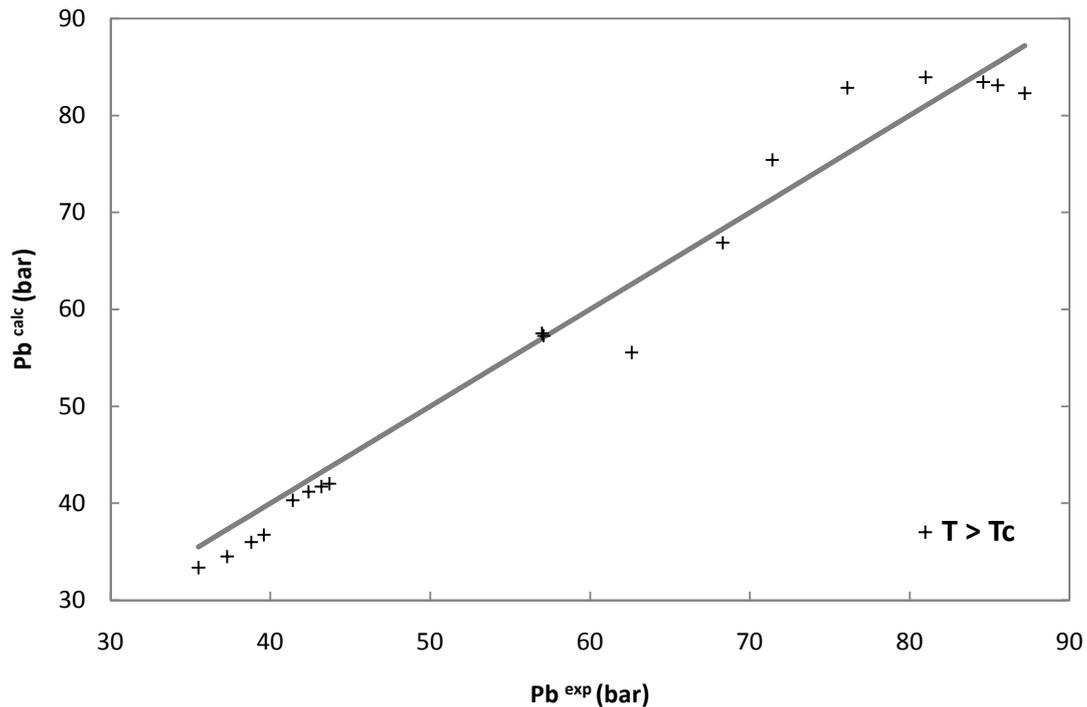


Figura 3.9b - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Naftaleno, a temperaturas acima da T_c do solvente

Apesar da grande assimetria em natureza química no sistema, o fato da naftaleno apresentar dois anéis fundidos faz com que o mesmo apresente esfericidade maior do que um n-alcano de mesmo número de carbonos. Essa característica mostrou-se um facilitador para a modelagem desses dados de ponto de bolha, assim como ocorrido com os sistemas naftênicos.

3.1.4 Multicomponentes pesados – frações reais de petróleo:

Baseando-se no conceito de pseudocomponentes e no princípio da congruência, discutidos nos itens 1.2 e 1.3 do Capítulo 1 do presente trabalho, a estratégia de ajuste também foi testada para misturas multicomponentes, onde frações reais de petróleo (betume e cera) são representadas por um pseudocomponente como o soluto.

Para o sistema Propano/Betume, sendo a composição elemental do betume 86,45% em carbono, 12,00% em hidrogênio, 0,70% em nitrogênio, 0,47% em enxofre e 0,38% em oxigênio, e com massa molar 503 g/mol, cujo componente pesado é uma fração real de petróleo, os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 381,15 e 398,15 K, com composição molar do Betume entre 0,1828 e 0,3562. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 43,84 e 85,80 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Han *et al.* (1998).

Os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.10a) e de **TPT1M** (Fig. 3.10b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, porém todas elas se encontravam acima da temperatura crítica do propano ($T > T_c$).

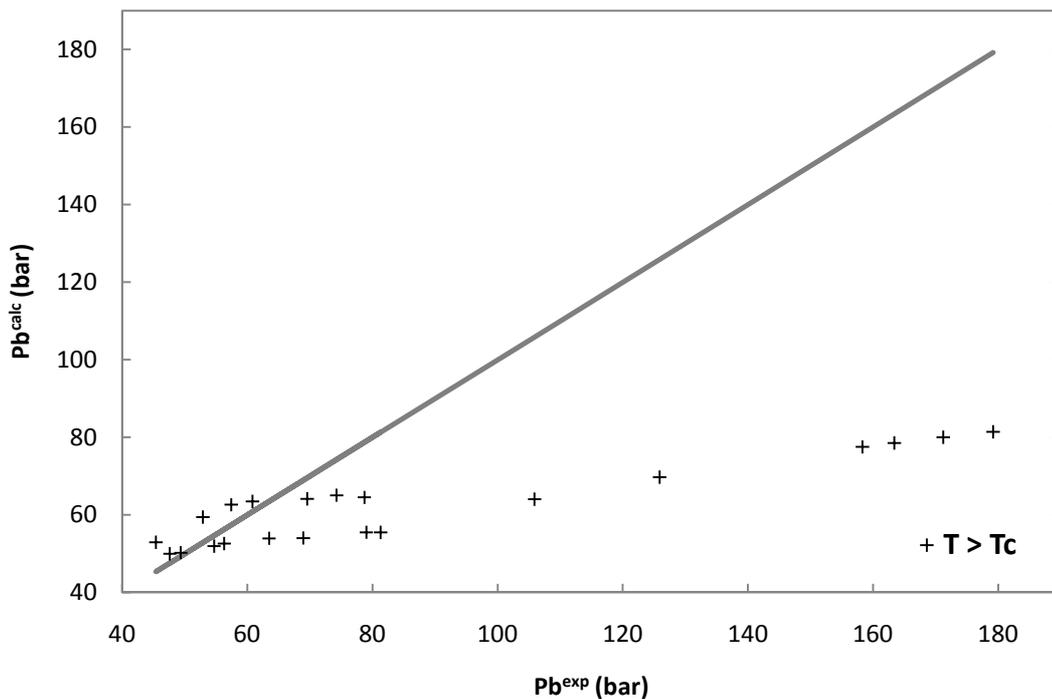


Figura 3.10a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Betume, a temperaturas acima da T_c do solvente

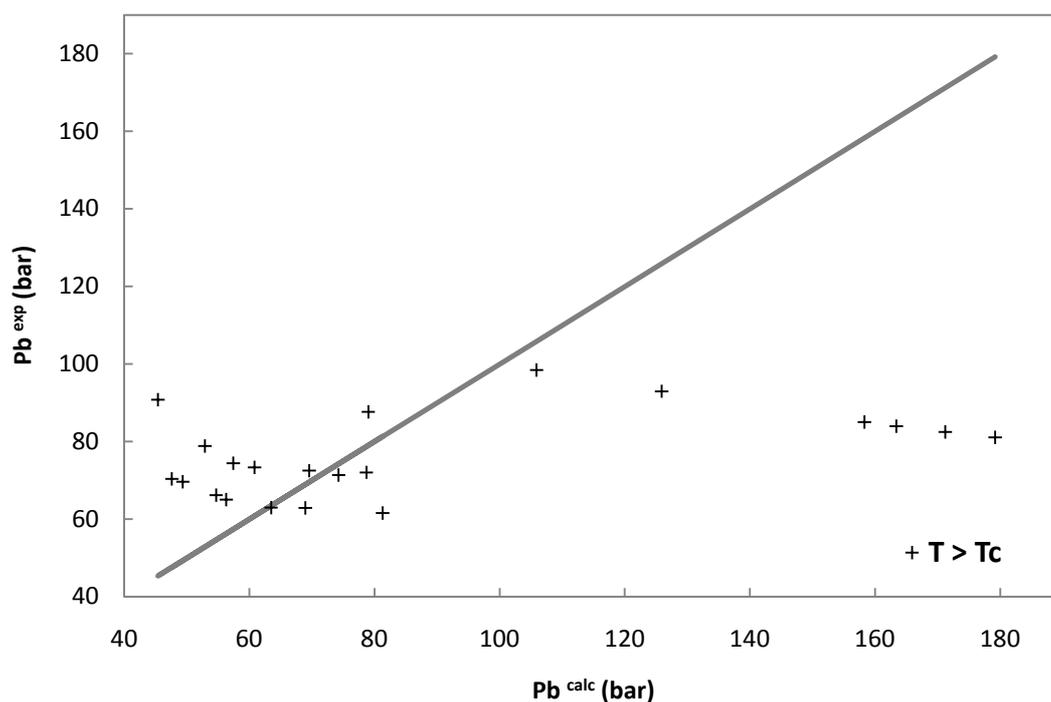


Figura 3.10b3 - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Betume, a temperaturas acima da T_c do solvente

Como pode ser observado, o modelo PR descreveu melhor os dados para esse sistema. De forma análoga ao ocorrido em outros sistema em que as temperaturas estavam da crítica do solvente, a descrição dos dados experimentais não ocorreu com a acurácia desejada.

Para o sistema Propano/Cera (C_3H_8 /mistura de n-alcanos pesados), cujo componente pesado é a cera “Parafint C80wax” (cera comercial produzida pela Schumann-SASOL), os dados experimentais utilizados para o ajuste foram obtidos na faixa de temperatura entre 378,15 e 408,15 K, com composição molar do Eicosano entre 0,00139 e 0,0983. As pressões de bolha obtidas no experimento variam entre 39,7 e 96,3 bar. O conjunto de dados experimentais foi apresentado por Schwarz *et al.* (2007).

Para este sistema, os dados foram ajustados pelas equações de estado de **PR** (Fig. 3.11a) e de **TPT1M** (Fig. 3.11b) para todas as temperaturas disponíveis no artigo de referência, porém todas elas se encontravam acima da temperatura crítica do propano ($T > T_c$).

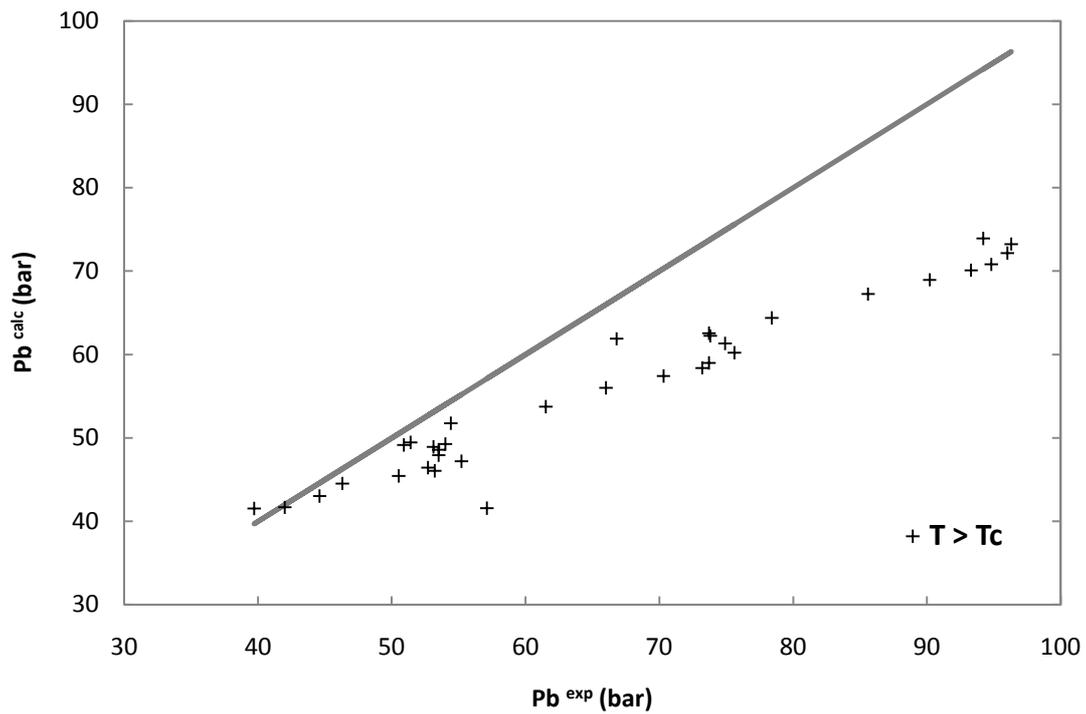


Figura 3.11a - Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo PR para o sistema Propano + Cera, a temperaturas acima da T_c do solvente

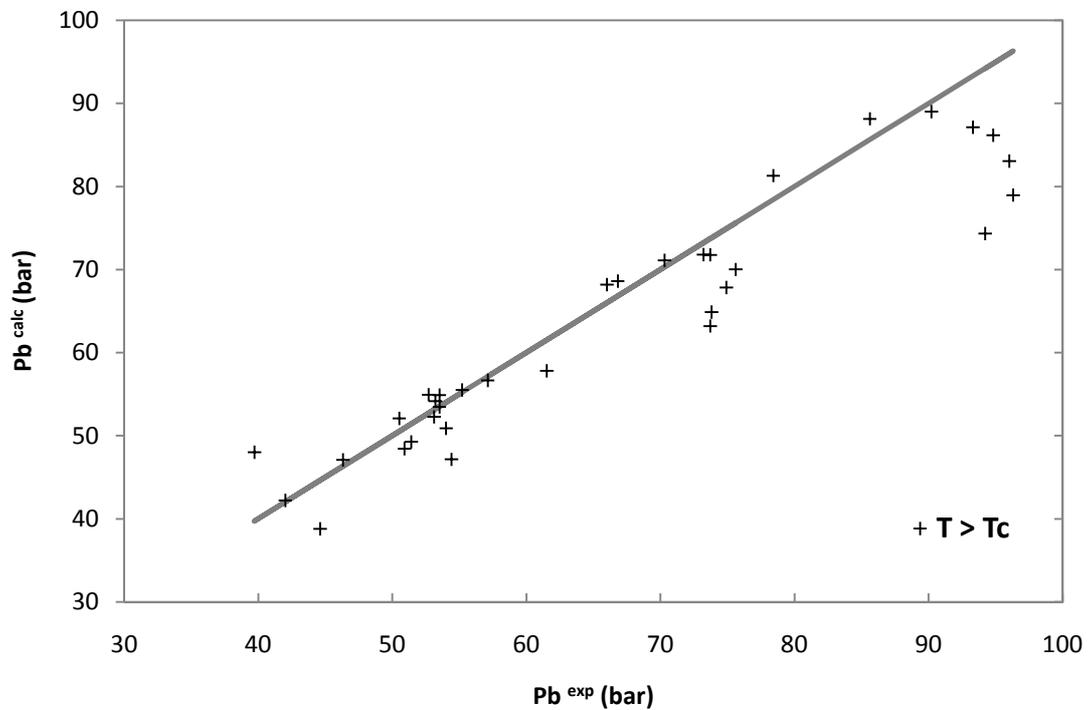


Figura 3.11b – Valores de pressão de ponto de bolha experimentais versus valores preditos com o modelo TPT1M para o sistema Propano + Cera, a temperaturas acima da T_c do solvente

3.2 Correlação dos parâmetros estimados com os valores esperados

Os parâmetros ajustados pelo modelo de Peng-Robinson foram: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e função K (conforme Eq. 2.7 do capítulo de Metodologia).

Para o modelo de TPT1M, os parâmetros estimados foram: número de segmentos (m), energia de interação de segmentos (ϵ/k) e diâmetro segmental (σ), sendo estes usados para obter as propriedades críticas, fator acêntrico e temperatura normal de ebulição.

A avaliação estatística de todos os parâmetros estimados mostrou que eles são todos significantes com um grau de confiança de 95% ao se utilizar como desvio padrão experimental a resolução do equipamento. Tal consideração deve-se ao fato das fontes de dados experimentais não reportarem incertezas esperadas para os dados publicados.

Estes parâmetros, ajustados com o emprego da Primeira Função Objetivo (Eq. 2.1), encontram-se listados nas Tabelas 3.1 a 3.4.

Os parâmetros ajustados com a utilização da Segunda Função Objetivo (Eq. 2.2) podem ser conferidos no Apêndice 3 (trabalho publicado no XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Cobeq 2009), enquanto aqueles ajustados com a Terceira Função Objetivo (Eq. 2.3) podem ser observados no Apêndice 4 (trabalho apresentado no VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design – Equifase 2009).

Assim como já foi apresentado no item 3.1 deste capítulo, para os sistemas que possuem temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica do solvente, foram obtidos três conjuntos de parâmetros diferentes: com temperaturas abaixo da temperatura crítica do solvente (T_c), acima da T_c e com todas as faixas de temperatura concomitantemente.

Tabela 3.1 – Tc (K) dos componentes pesados

HC leve	HC pesado	CG	PR			TPT1M		
			(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)	(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)
Butano	Octilbenzeno	714,4	588,23	631,44	751,59	565,43	486,00	347,92
Etano	Esqualano	821,94	807,46	611,73	610,91	549,34	628,95	592,69
propano			658,84	643,50	654,90	592,19	664,55	625,40
propano	Eicosano	759,44	743,08	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	557,40	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Butano	Diamantano	719,87	<i>n.a.*</i>	<i>n.a.</i>	964,77	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	970,60
propano	Adamantano	654,45	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	765,94	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	627,00
Butano			<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	818,57	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	537,05
propano	Decalina	649,09	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	630,80	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	549,10
propano	Naftaleno	739,02	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	637,91	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	613,72

**n.a.* – não aplicável

Como pode ser observado a partir dessas tabelas, não há uma correlação clara entre valores estimados para as temperaturas críticas e os regredidos com ambos os modelos

Tabela 3.2 – Pc (bar) dos componentes pesados

HC leve	HC pesado	CG	PR			TPT1M		
			(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)	(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)
Butano	octilbenzeno	19,72	20,64	21,53	24,95	29,40	21,69	6,39
Etano	Esqualano	6,61	5,16	12,36	12,38	24,06	118,67	110,60
propano			7,20	6,83	6,62	15,69	117,30	71,42
propano	Eicosano	10,51	4,13	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	21,44	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Butano	Diamantano	34,32	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	37,26	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	790,58
propano	adamantano	36,38	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	35,70	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	113,26
Butano			<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	28,13	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	32,50
propano	Decalina	29,78	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	30,42	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	71,44
propano	Naftaleno	38,36	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	50,01	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	224,40

Há uma boa correlação entre a pressão crítica estimada e a regredida com o modelo PR. Tal relação não se mostrou presente para o modelo TPT1M.

Tabela 3.3 – fator K dos componentes pesados

HC leve	HC pesado	CG	PR			TPT1M		
			(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)	(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)
Butano	octilbenzeno	0,823	2,41	1,87	0,867	1,99	0,671	0,197
Etano	Esqualano	1,80	2,95	2,44	2,45	1,67	0,410	0,542
propano			2,58	3,72	3,39	2,47	0,556	0,465
propano	Eicosano	1,53	3,63	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	2,15	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Butano	Diamantano	0,467	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,307	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,349
propano	adamantano	0,570	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,530	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,432
Butano			<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,597	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,574
propano	Decalina	0,745	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	1,21	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,479
propano	Naftaleno	0,684	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	1,39	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	0,704

Para o fator acêntrico os valores obtidos com o modelo PR também se mostraram melhor correlacionados com os estimados do que os obtidos com o modelo TPT1M.

Tabela 3.4 – Tb (K) dos componentes pesados

HC leve	HC pesado	CG	PR			TPT1M		
			(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)	(T<Tc)	(todas as Ts)	(T>Tc)
Butano	octilbenzeno	524,5	375,21	400,71	474,76	443,66	328,82	250,71
Etano	Esqualano	661,81	619,26	416,11	415,45	423,28	333,99	330,58
propano			481,82	474,10	588,82	504,02	370,11	355,76
propano	Eicosano	594,98	588,82	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	452,34	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Butano	Diamantano	477,81	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	574,37	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	423,06
propano	adamantano	423,62	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	458,20	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	337,09
Butano			<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	503,27	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	341,22
propano	Decalina	439,41	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	384,32	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	313,56
propano	Naftaleno	484,16	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	367,60	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	337,43

Assim como para a temperatura crítica, também para a temperatura de ebulição não há relação entre valores regredidos e valores estimados.

Dessa forma, pode-se concluir que, através da metodologia empregada, a estimação de propriedades críticas de um soluto pesado a partir de dados experimentais de ponto de bolha de mistura soluto pesado / solvente leve pode gerar dados satisfatórios para cálculos de processos químicos, devendo ser empregado o modelo de PR e observados os valores regredidos para pressão crítica e função K apenas.

Verifica-se, também, a partir da análise das Tabelas 3.1 a 3.8, que os parâmetros obtidos para um mesmo componente pesado, ainda que com o mesmo modelo, apresentam desvios significativos quando ajustados aos dados experimentais de sistemas contendo diferentes componentes leves. Acredita-se que, quanto maior a assimetria em tamanho de cadeia da mistura, piores serão as propriedades estimadas.

Capítulo 4 - Conclusões

Este estudo apresenta um dos caminhos de se utilizar dados de equilíbrio de fases em alta pressão na simulação de processos e caracterização de óleos, que podem ser obtidos experimentalmente por experimentos de ponto de bolha.

Com as temperaturas abaixo da temperatura crítica do solvente foi possível descrever bem os dados de Ponto de bolha com um único conjunto de parâmetros. Este resultado indica que a metodologia atende melhor para esta faixa de operação. Para temperaturas acima da temperatura crítica a metodologia não foi capaz de descrever bem os dados com o mesmo conjunto de parâmetros.

A metodologia apresentada também mostrou-se ser mais promissora quanto mais pesado for o solvente utilizado. Ainda assim, não é possível descrever com o mesmo conjunto de parâmetros de forma ótima os dados de ponto de bolha de misturas de um mesmo soluto pesado com diferentes solventes leves, mesmo para temperaturas abaixo da temperatura crítica do solvente.

Para o modelo de Peng-Robinson foi obtida uma boa correlação entre a pressão obtida com a metodologia de estimação dos parâmetros com ponto de bolha e a pressão estimada com o método de contribuição de grupos (Constantinou-Gani).

Por outro lado, o modelo TPT1M descreveu melhor as propriedades termodinâmicas de misturas de n-alcenos com grande assimetria em tamanho.

Capítulo 5 – Sugestões

Outras regras de mistura e combinação e/ou equação de estado devem ser testadas visando descrever bem dados de ponto de bolha em temperatura acima da T_c do solvente e ainda descrever bem dados de ponto de bolha de binários no mesmo soluto pesado com diferentes solventes leves utilizando o mesmo conjunto de parâmetros para o soluto pesado.

Sugere-se a obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão que contenham os erros dos experimentos, para que se possa obter resultados mais conclusivos, a medida que isto permitirá uma interpretação estatística dos dados que leve em conta a qualidade do ajuste obtido, a qualidade dos parâmetros obtidos e a qualidade das previsões do modelo. Desta maneira, além da análise da representação dos dados experimentais pelo modelo, serão avaliados também os intervalos de confiança dos parâmetros, o grau de significância dos parâmetros, a correlação paramétrica e os intervalos de confiança de predição do modelo.

Referências

ALVARADO, Y.J.; FERRER-AMADO, J.C.G.; MANCILLA-LABARCA, V.; MICHELENA, E., Determination of the Apparent Molar Refraction and Partial Molar Volume at Infinite Dilution of Thiophene-, Pyrrole- and Furan-2-Carboxaldehyde Phenylhydrazone Derivatives in Acetonitrile at 293.15 K, *J Solution Chem*, v. 36, p. 1–11, 2007.

BISCAIA JR, E.C. ; SCHWAAB, M. ; PINTO, J.C. . Um novo enfoque do método do enxame de partículas. In: NanoBio2004 - I Workshop em Nanotecnologia e Computação Inspirada na Biologia, p. 1-7, 2004.

CAVETT, R. H. "Physical Data for Distillation Calculations - Vapor-Liquid Equilibria", *Proc. 27th Mid-Year Meeting, API*, San Francisco, CA, pp.351-366 (1962)

DE LEEUW, V. V. ; POOT, W. ; DE LOOS, T. W.; ARONS, J. S., Bubble Point Measurements of the System Butane + Octylbenzene in the Temperature Range 290-450 K, *J. Chem. Eng. Data*, v. 39, p. 143-146, 1994.

EDMISTER, W. C, "Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4: Compressibility Factors and Equations of State", *Petroleum Refiner*, Vol. 37, pp. 173-179, 1958

FENCLOVA, D.; PEREZ-CASAS, S.; COSTAS, M.; DOHNAL, V. Partial Molar Heat Capacities and Partial Molar Volumes of All of the Isomeric (C3 to C5) Alkanols at Infinite Dilution in Water at 298.15 K, *J Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 1833-1838, 2004.

FORD, R.C.; *Adamantane, the Chemistry of Diamond Molecules*, New York, Marcel Dekker, 1976.

FUCALORO, A.F.; PU, F.; CHA, K.; CONRAD; A.W.K., Partial Molar Volumes and Refractions of Aqueous Solutions of Fructose, Glucose, Mannose, and Sucrose at 15.00, 20.00, and 25.00 °C, *J Solution Chem*, v. 36, p. 61–80, 2007.

HAN, B. ; YANG, G.; KE, J.; MAO, C.; YAN, H., Phase equilibria of supercritical propane - Fengcheng bitumen system and the density and viscosity of the liquid phase, *Fluid Phase Equilibria*, v. 143, p. 205-211, 1998.

HAUGEN, O. A., WATSON, K. M., RAGATZ, R. Am. *Chemical Process Principles*, 2nd ed., New York: Wiley, p. 577, 1959

Influência de métodos de extração na estrutura de asfaltenos. Carvalho, C.C.v, Moreira, L.C., Pereira, A., Chrisman, E.C.A.N., Seidl, P.R.

KOROISHI, E.T.; QUIRINO, F.A.B.; RIVAROLA, F.W.R.; MEDINA, L.C.; CONCHAS, V.O.C.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W. Representação das curvas de equilíbrio para o processo de desasfaltação supercrítica, 4º PDPETRO, 2007.

LEE, B. I.; KESLER, M. G., "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three- Parameter Corresponding States," *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 21, pp. 510-527, 1975.

LEE, B.I., KESLER, M.G. "Improve Prediction of Enthalpy of Fractions", *Hydrocarbon Processing*, pp. 55, 1976

LIN, H. M., CHAO, K. C. "Correlation of Critical Properties and Acentric Factor of Hydrocarbon Derivatives". *AIChE Journal*, pp. 153-158, 1984

MATTHEWS, T. A., ROLAND, C. H., KATZ, D. L. "High Pressure Gas Measurement", *Petrol. Refiner*, pp. 58-70, 1942

NANU, D. E. ; POOT, W. ; GEANA, D. ; DE LOOS, T. W., Fluid Phase Equilibria of Binary n-Alkane + Squalane Systems, *J. Chem. Eng. Data*, v.48, p.571-575, 2003.

NATH, J., "Acentric Factor and the Critical Volumes for Normal Fluids," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, No. 3, pp. 325-326, 1985

NIKITIN, E.D.; PAVLOV, P.A.; N. S. BOGATISHCHEVA, Critical properties of long-chain substances from the hypothesis of functional self-similarity, *Fluid Phase Equilibria*, v. 235, p.1-6, 2005.

NIKITIN, E.D.; PAVLOV, P.A.; SKUTIN, M.G., Acoustic method of measuring critical properties of thermally unstable substances, *Fluid Phase Equilibria*, v.161, p.119–134, 1999.

NOBRE, B.P.; MENDES, R.L.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.P.; COELHO, J.P.; PALAVRA, A.F. "Calculation of Solubilities for Systems Containing Multiple Non-Volatile Solutes and Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, p.1551–1555, 2009

ORTIZ, A., "Prediction of Critical Properties for Mixtures of Carbon Dioxide and Reservoir Fluids" (Msc Thesis, 2001)

PAREDES, M.L.L.; NOBREGA, R.; TAVARES, F.W., An analytic equation-of-state for mixture of square-well chain fluids of variable well width, *Fluid Phase Equilibria*, v. 179, p. 231–243, 2001.

PERISSÉ, J. B. *Evolução do Refino de Petróleo no Brasil*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hill, 2001.

POOT, W.; DE LOOS, T.W., High-pressure phase behaviour of the binary systems (propane + adamantane) and (ethane + adamantane), *Fluid Phase Equilibria*, v.221, p. 165-174, 2004.

POOT, W.; KRÜGER, K. ; DE LOOS, T.W., High-pressure phase behaviour of the binary systems (butane + adamantane) and (butane + diamantane), *J. Chem. Thermodynamics*, v.35, p. 591–604, 2003.

RAAL, J.D.; MÜHLHAUBER, A.L. *Phase Equilibria: Measurement and Computation*. Washington D.C.: Taylor & Francis, 1998.

REID, R., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T., *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, p. 21, 1977

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. "Characterization Parameters for Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 755-759, 1987

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. "Simplify Property Predictions", *Hydrocarbon Processing*, pp. 115-116, 1980

RIAZI, M.R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, Philadelphia: ASTM International, 2005.

ROWLINSON, J. S. ("Prediction of Thermodynamics Properties", in *Phase Equilibria and Liquid Properties in the Chemical Industry*, by Storvick, T. S. and Sandler, S. L.; ACS Symposium Series, 60, 316, 1977

SALERNO, S., et al., "Prediction of Vapor Pressures and Saturated Volumes," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 27, June 10, pp. 15-34, 1986

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. . *Análise de Dados Experimentais 1. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro: E-Papers, 2007.

SCHWARZ, C.E.; NIEUWOUDT, I. ; KNOETZE, J.H., Application of the principle of congruence to high-pressure phase equilibria of alkanes in supercritical propane, *J. of Supercritical Fluids*, v.40, p. 189-193, 2007.

SCHWARZ, C.E.; NIEUWOUDT, I.; KNOETZE, J.H. Application of the principle of congruence to high-pressure phase equilibria of alkanes in supercritical propane , *J. of Supercritical Fluids*, v. 40, p. 189–193, 2007.

SIM, W. J; DAUBERT, T. E., "Prediction of Vapor Liquid Equilibria of Undefined Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol 19, N° 3, pp. 380-393, 1980

SMITH, J.M; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STANDING, M. B. Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems, *9th printing; Society of Petroleum Engineers of AIME*, 1981.

TOBALY, P.; MARTEAU, P., High-Pressure Phase Diagrams of Propane + Decahydronaphthalene and Propane + Naphthalene Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 795-799, 2004.

VONNIEDERHAUSERN, D.M.; WILSON; G.M.; GILES, N.F., Critical Point and Vapor Pressure Measurements at High Temperatures by Means of a New

Apparatus with Ultralow Residence Times, *J. Chem. Eng. Data*, v.45, p.157-160, 2000

WATANSIRI, S., OWENS, V. H., STARLING, K. E., "Correlations for Estimating Critical Constants, Acentric Factor and Dipole Moment for Undefined Coal-Fluid Fractions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, Vol. 24, pp. 294-296, 1985

WHITSON, C. H. "Effect of Physical Properties Estimation on Equation of State Predictions", *SPE paper 11200 presented at the 57th Annual FALL Technical Conference and Exhibition*, p. 26-29, 1982

ZÍLIO, E.L.; BINTO, U.B, Identificação e Distribuição dos Principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Bol. Téc. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v.45, p.21-25, 2002

Apêndice 1 – Métodos para obtenção de T_c , P_c e ω em compostos pesados (ou substâncias instáveis)

Os parâmetros T_c e P_c são usualmente obtidos experimentalmente para substâncias de massa molar baixa ou moderada, porém não se encontram disponíveis experimentalmente para óleos pesados, já que a temperatura de decomposição é inferior à crítica. Diferentes métodos experimentais e de cálculo são empregados para esse fim:

Experimentais ou de inferência:

- método de fluxo (“flow method”);
- método do aquecimento pulsado (“pulse-heating method”);
- método acústico (“acoustic method”).

Estimados:

- dados de simulação computacional;
- métodos de contribuição de grupos;
- método da hipótese da auto-similaridade funcional

Esses métodos são apresentados resumidamente a seguir. Vale salientar que os métodos de estimação apresentados aqui pressupõem o conhecimento da estrutura da molécula, o que não se aplica ao problema objetivo dessa dissertação.

A.1 Métodos Experimentais ou de inferência

A.1.1 Método de fluxo (“Flow Method”):

Trata-se de um método de fluxo desenvolvido por VonNiederhausern et al. (2000), empregado para obter dados de ponto crítico e pressão de vapor em altas

temperaturas. Este método de fluxo permite a determinação de pontos críticos e pressões de vapor confiáveis para compostos termicamente instáveis ou reativos de alguma maneira. O ponto crítico é inferido a partir de outras medições na região crítica. A precisão nesta medição é menor do que a obtida pelos métodos mais convencionais, mas este método tem sido usado quando os métodos convencionais falham.

Neste método, o fluido em estudo é bombeado por um tubo capilar submerso num banho de sal fundido com uma determinada temperatura. A temperatura do fluido é medida por um termopar próximo à extremidade de saída do capilar. A pressão é mantida constante na saída. O fluido aquece à medida que flui pelo tubo. Se a temperatura do banho for maior que a temperatura de ebulição na pressão de saída, existe uma região no tubo onde o fluido ferve e a temperatura é aproximadamente constante. Para um determinado intervalo de temperatura do banho, a região de ebulição cobre a junção do termopar, e a dependência da temperatura do termopar na temperatura do banho tem uma região plana, horizontal. Isto permite a determinação da temperatura de ebulição do fluido. O ponto crítico é inferido pela temperatura e pressão onde a região plana não é mais observada.

A.1.2 Método do Aquecimento Pulsado (“Pulse-heating method”):

No método de aquecimento pulsado, enche-se um pequeno copo com paredes finas com o líquido em análise; a pressão fora do copo é criada por uma prensa e medida por um manômetro analógico.

Um fio de platina, com diâmetro de 2×10^{-3} cm e 1–3 cm de comprimento é colocado dentro do líquido. O fio é aquecido por pulsos de corrente elétrica. No final do pulso, o fio e a fina camada próxima a ele são aquecidos à temperatura da ebulição espontânea (estado metaestável).

O tempo desde o início do pulso até o momento da ebulição é de 0,01 a 1,0 ms. No momento da ebulição, uma perturbação da temperatura da sonda decorre de uma mudança abrupta das condições de transferência de calor da sonda para o líquido. A temperatura do fio é determinada pela sua resistência neste momento. A perturbação da temperatura no fio pode ser tanto positiva quanto negativa. A pressão do líquido aumenta até que a perturbação negativa da temperatura cai para o nível de sensibilidade do aparelho (1×10^{-3} K). Esta pressão é tomada como igual ao valor medido da pressão crítica P_{mc} , e a temperatura do estado meta-estável nesta pressão é tomada como igual ao valor medido da temperatura crítica T_{mc} . Experimentos com diversos líquidos têm mostrado que os valores de P_{mc} e T_{mc} são sempre menores do que a pressão e a temperatura crítica e devem ser corrigidos.

A.1.3 Método Acústico:

Na célula com o líquido em análise, existe um fio metálico de 0,02 mm de diâmetro, que é aquecido por pulsos de corrente elétrica com uma duração de 0,025 a 0,25 ms. No momento que o líquido entra em ebulição na camada que envolve o fio, pode-se observar uma onda acústica, que é registrada por um elemento cerâmico piezoelétrico numa base ($PbZrO_3 + PbTiO_3$). A temperatura do fio no momento da ebulição é determinada por sua resistência. Com um aumento da pressão da célula com a substância em análise, a amplitude de um sinal acústico diminui. A interrupção da ebulição e desaparecimento do sinal acústico mostra que o estado crítico foi alcançado. Uma pressão crítica mais precisa é encontrada por extrapolação linear da amplitude do sinal acústico para zero.

O método acústico e o de pulso de aquecimento usam o mesmo meio de aquecimento da substância em análise – com a ajuda de um fio, pelo qual pulsos de corrente elétrica são fornecidos. Estes métodos diferem pelo meio que o ponto crítico é determinado. Se no método do pulso de aquecimento pode-se avaliar a obtenção do estado crítico por uma diminuição do nível de sensibilidade do aparelho da perturbação de temperatura negativa do fio, no método acústico este é feito pelo desaparecimento de uma onda de pressão acústica que surge com a ebulição. Embora o método acústico não tenha provado ser mais preciso que o método de

aquecimento em pulso, determinação de um estado crítico por dois métodos independentes aumenta a confiabilidade das medições. Isto é especialmente importante ao medir propriedades críticas de substâncias de rápida decomposição onde o método de fluxo não pode ser aplicado.

A.2 Métodos de Estimação

A.2.1 Dados de Simulação Computacional:

Todos os estudos foram realizados usando o método Gibbs Ensemble Monte Carlo, mas diferem entre si pelos detalhes das simulações, como o campo de força, o tamanho do sistema, comprimento da simulação, entre outros. Apesar desse campo de estudo estar em crescimento, o tempo computacional necessário ainda é alto.

A.2.2 Método da hipótese da auto-similaridade funcional:

Trata-se de um método para a construção das funções ajustando as propriedades críticas de séries homólogas (NIKITIN et al, 2005). O método se baseia na hipótese de auto-similaridade funcional e do comportamento de escala das constantes críticas das moléculas de cadeia longa. Foram obtidas equações para o cálculo das temperaturas e pressões críticas da série homóloga com a fórmula comum $H(CH_2)_nR$, onde R é um radical.

Os parâmetros das equações foram determinados a partir de dados experimentais de seis séries homólogas. Este método permite prever temperaturas e pressões críticas de qualquer membro de uma série homóloga do tipo dado se a temperatura/pressão crítica de uma substância, que pertence à série, for conhecida. O método proposto fornece uma melhor precisão quando comparado com os métodos de contribuição de grupos utilizados até então, para a maioria das séries homólogas consideradas.

A.2.3 Métodos de contribuição de grupos:

Um dos primeiros métodos de contribuição de grupos que obteve êxito para estimar propriedades críticas foi desenvolvido por Lydersen (1955). Desde então, mais valores experimentais foram reportados e técnicas estatísticas eficientes foram desenvolvidas, o que permite a determinação de contribuição de grupos alternativos e parâmetros otimizados. Poling et al. (2000) examinaram detalhadamente os métodos de Joback (1984; 1987), Constantinou e Gani (1994), Wilson e Jasperson (1996), e Marrero e Pardillo (1999). Depois de cada um ser descrito e sua precisão discutida, foram feitas comparações entre os métodos, incluindo abordagens de descritores e recomendações. Existem métodos mais antigos, como os de Lydersen (1955), Ambrose (1978; 1979; 1980), e Fedors (1982), mas eles não serão apresentados aqui por não serem tão precisos quanto os avaliados aqui.

A.2.3.1 Método de Joback

Joback (1984; 1987) reavaliou o esquema de contribuição de grupos de Lydersen, adicionou muitos novos grupos funcionais, e determinou novos valores de contribuição. Suas relações para as propriedades críticas são:

$$T_c(K) = T_b [0,584 + 0,965 \{ \sum_k N_k(tck) \} - \{ \sum_k N_k(tck) \}^2]^{-1} \quad (A1-1)$$

$$P_c(\text{bar}) = [0,113 + 0,0032 N_{atoms} - \sum_k N_k(pck)]^{-2} \quad (A1-2)$$

onde as contribuições de cada grupo para temperatura crítica e pressão são indicadas como tck e pck , respectivamente. Para T_c é necessário ter um valor para a temperatura normal de ebulição, T_b . Esta pode ser experimental ou por estimação.

Os resultados das comparações entre estimações com Joback e valores experimentais de T_c e P_c indicam que o método de Joback para propriedades críticas é bastante confiável para o T_c de todas as substâncias, independentemente

do tamanho, se o valor experimental de Tb for usado. Quando valores estimados de Tb são utilizados, tem-se um aumento significativo do erro, embora seja menor para compostos com 3 ou mais carbonos.

Para Pc, a confiabilidade é menor, especialmente para substâncias menores. Os maiores erros são para as maiores moléculas, especialmente espécies fluoradas, alguns compostos aromáticos, e ácidos orgânicos. Estimativas podem ser muito altas ou muito baixas; não existe um padrão óbvio para os erros. Não existem melhorias óbvias para o método.

A.2.3.2 Método de Constantinou e Gani (CG)

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um método de contribuição de grupos avançado, baseado nos grupos UNIFAC, mas que permitem mais funções sofisticadas das propriedades desejadas e também contribuições de “Segunda Ordem”. As funções dão maior flexibilidade à correlação enquanto a Segunda Ordem supera parcialmente a limitação da UNIFAC de não distinguir configurações como isômeros, vários grupos muito aproximados, estruturas de ressonância, etc., na “Primeira Ordem”.

A formulação generalizada CG para a função $f[F]$ de uma propriedade F é

$$F = f\left[\sum_k N_k(F_{1k}) + W \sum_j M_j(F_{2j})\right] \quad (\text{A1-3})$$

onde f pode ser uma função linear ou não-linear, N_k é o número de grupos de Primeira Ordem do tipo k na molécula; F_{1k} é a contribuição para o grupo de Primeira Ordem denominado $1k$ para a propriedade específica, F ; M_j é o número de grupos de Segunda Ordem do tipo j na molécula; e F_{2j} é a contribuição para o grupo de Segunda Ordem denominado $2j$ para a propriedade específica, F . O valor de W é definido para zero (0) para cálculos de Primeira Ordem e para um (1) em cálculos de Segunda Ordem.

Para as propriedades críticas, as formulações de CG são:

$$T_c (K) = 181,128 \ln[\sum_k N_k(tc1k) + W \sum_j M_j(tc2j)] \quad (A1-4)$$

$$P_c (bar) = [\sum_k N_k(pc1k) + W \sum_j M_j(pc2j) + 0,10022]^{-2} + 1,3705 \quad (A1-5)$$

Deve-se notar que T_c não necessita de valores para T_b .

Comparações entre as estimações com o método de Constantinou e Gani e valores experimentais indica que o método de Constantinou/Gani pode ser bastante confiável para as propriedades críticas, embora possam haver erros significativos para algumas substâncias menores. Isso ocorre porque a adição de grupos não é tão precisa para moléculas pequenas, embora seja possível formá-las por grupos disponíveis. Em geral, os maiores erros para o método CG são para moléculas ou muito pequenas ou muito grandes, especialmente as fluoradas e compostos aromáticos maiores. Estimativas podem ser altas ou baixas, não há um padrão óbvio para os erros.

Na maioria dos casos, a inclusão das contribuições de Segunda Ordem melhorou os resultados em uma a cada três vezes, do mesmo modo que pioraram. Porém, as mudanças raramente são maiores que 1 a 2%, exceto para compostos aromáticos e olefinas. Sendo assim, contribuições de Segunda Ordem trazem melhorias marginais ao global e pode ser importante incluir a complexidade extra apenas para algumas substâncias individualmente. Na prática, o usuário deve decidir se inclui os valores de Segunda Ordem ou não, examinando a magnitude destes.

- Fator Acêntrico Crítico, Z_c :

Foram avaliados os métodos de Joback (1984; 1987) e de Constantinou e Gani (1994). Os métodos são comparáveis em precisão. Um método útil para

determinar a consistência entre T_c e P_c é usar a equação abaixo que relaciona o fator de compressibilidade crítica, $Z_c \equiv P_c V_c / R T_c$, ao fator acêntrico.

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad (\text{A1-6})$$

A base teórica do fator acêntrico sugere que, exceto para substâncias com $T_c < 100 \text{ K}$, Z_c deve ser menor que 0,291. Em geral, deve ser usados dados em vez de métodos de estimação para substâncias com um ou dois átomos de carbono.

- Temperatura Crítica, T_c

Os métodos são todos amplamente aplicáveis, descrevendo bem quase todas as substâncias. O método de Joback cobre uma ampla faixa de compostos. Porém, se não houver disponível um valor medido de T_b , e valores estimados devem ser usados, os erros nesse método aumentam consideravelmente. Se a substância tiver mais que 3 carbonos a abordagem de Constantinou / Gani geralmente dá resultados melhores com cálculos de Segunda Ordem sendo marginalmente melhor que o de Primeira Ordem.

- Pressão crítica, P_c

Os métodos são amplamente aplicáveis. Dão erros médios de aproximadamente 5% com aproximadamente a mesma fração de substâncias (20%) tendo erros maiores que 10%. Ambos os métodos mostram resultados melhores para substâncias com 3 ou mais carbonos, exceto para algumas espécies. As contribuições de Segunda Ordem de Constantinou / Gani não melhoram o ajuste significativamente. Assim, há pouco para escolher entre os métodos. A decisão pode basear-se menos sobre precisão e confiabilidade e mais na amplitude da aplicabilidade e facilidade de uso.

- Fator acêntrico, ω

Junto com as propriedades críticas, uma constante de componente puro comumente utilizada para estimação de propriedades é o fator acêntrico, que foi originalmente definido por Pitzer *et al.* (1955) como:

$$\omega \equiv -\log_{10}[\lim_{(T/T_c)=0,7}(P_{vp}/P_c)] - 1,0 \quad (\text{A1-7})$$

A definição específica da Eq. (A1-7) surgiu porque os gases monoatômicos (Ar, Kr, Xe) têm $\omega \sim 0$ e, exceto para gases H₂, He, Ne e alguns outros (por exemplo, Rn), todas as outras espécies apresentam valores positivos de até 1,5. Para obter valores de ω de sua definição deve-se saber as constantes T_c, P_c , e a propriedade P_{vp} na temperatura reduzida, $T/T_c = 0.7$. Normalmente um valor de ω é obtido através de uma equação exata para $P_{vp}(T)$, juntamente com as propriedades críticas necessárias.

Existem dois procedimentos eficientes para estimar um fator acêntrico desconhecido. A técnica mais comum e precisa é a de obter (ou estimar) a constantes críticas T_c e P_c e utilizar uma ou mais P_{vp} experimentais tais como a T_b . Então ω pode ser obtido de algumas equações. A mais confiável é a Eq. (A1-10) com $T_r = T_{br} = T_b/T_c$.

$$\omega = -\frac{\ln(P_c/1,01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (\text{A1-8})$$

$$\ln P_{vp,r} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \omega^2 f^{(2)} \quad (\text{A1-9})$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616\tau + 1,29874\tau^{1,5} - 0,60394\tau^{2,5} - 1,06841\tau^5}{T_r} \quad (\text{A1-10})$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365\tau + 1,11505\tau^{1,5} - 5,41217\tau^{2,5} - 7,46628\tau^5}{T_r} \quad (\text{A1-11})$$

$$f^{(2)} = \frac{-0,64771\tau + 2,41539\tau^{1,5} - 4,26979\tau^{2,5} - 3,25259\tau^5}{T_r} \quad \text{Eq. (A1-12)}$$

onde P_c está em bars enquanto T_b e T_c estão ambos em temperatura absoluta. As funções $f(0)$ e $f(1)$ são dadas nas Eqs. (A1-11) e (A1-12), respectivamente. A Eq. (A1-9) resulta de ignorar o termo em ω^2 na Eq. (A1-10) e resolver para ω . Para 330 compostos do Apêndice A do livro “The Properties of Gases and Liquids” (POLING et al., 2000), o desvio médio absoluto em ω é 0,0065 ou 2,4% com apenas 19 substâncias tendo um erro maior que 0,02. Retendo o termo ω^2 não faz quase nenhuma diferença no erro porque $f(2)$ da Eq. (A1-13) é perto de zero para a maioria dos valores de T_{br} . Ao usar a Eq. (A1-9) é melhor usar equações empíricas de pressão de vapor como descritas por Chen et al. (1993) que utilizou a equação de Antoine para predizer ω com uma precisão média de 3,7% para quase todos os 500 compostos. Eles afirmaram que a Equação de Antoine mostra um proveito superior à expressão de Clausius-Clapeyron usada por Edmister (1958).

Também é possível estimar diretamente ω por métodos de contribuição de grupo/ligação/átomo. Apenas o método Constantinou e Gani (CONSTANTINO et al., 1995) tenta fazer isso para uma vasta gama de substâncias com apenas contribuições de grupo. A função básica é:

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[\sum_k N_k (w1k) + W \sum_j M_j (w2j) + 1,1507 \right] \right\}^{(1/0,5050)} \quad \text{Eq. (A1-13)}$$

em que $w1k$ e $w2j$ são as contribuições de primeira e segunda ordem para o método. Os erros podem ser significantes embora ele cubra todos os tipos de substâncias.

- Discussão e recomendações para o fator acêntrico

O fator acêntrico foi originalmente destinado para aplicações dos estados correspondentes de fluidos “normais”. Com cuidado ele pode ser usado para prever propriedades de substâncias mais polares e associadas.

Como mostrado por Liu e Chen (1996), a sensibilidade de ω aos erros de informação de dados de entrada é muito alta. O procedimento recomendado para obter um valor desconhecido de ω é usar uma correlação precisa para P_{vp} . A próxima abordagem mais confiável é a utilização exata dos valores experimentais de T_c , P_c , T_b na Eq. (A1-9). Finalmente, o método de Constantinou e Gani com a Eq. (A1-14) pode ser usada com alguma confiança.

Valores de propriedades estimadas não rendem fatores acênticos precisos. Por exemplo, aproximar correlações para P_{vp} como a equação de Clausius-Clapeyron como usada por Edmister (1958) ou a Equação de Antoine como usada por Chen, et al. (1993) são quase tão boas como a Eq.(A1-1). Além disso, tentou-se utilizar os melhores valores de T_c , P_c , T_b , ou T_c estimados ou P_c com T_b *experimental*, ou outras combinações de dados experimentais e estimados para aproximadamente 300 substâncias. Os resultados em geral deram erros grandes, mesmo para substâncias “normais”.

Apêndice 2 – Hidrocarbonetos pesados utilizados separados por natureza química

Figuras 1a e 1b – compostos parafínicos

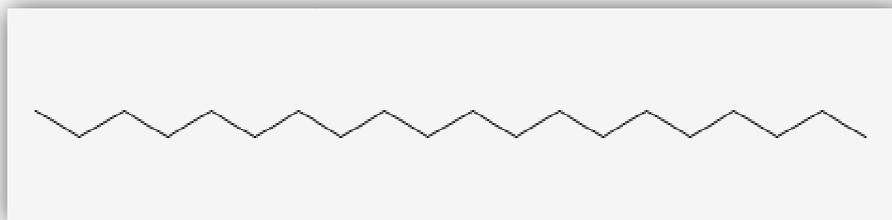


Figura 1a – eicosano (n-parafina)

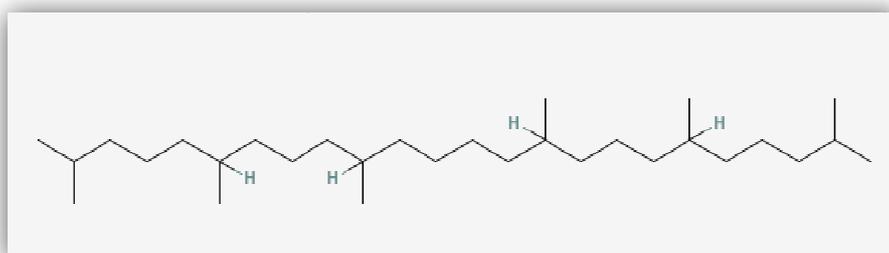


Figura 1b – esqualano (iso-parafina)

Figuras 2a, 2b e 2c – compostos naftênicos ou cicloalcanos

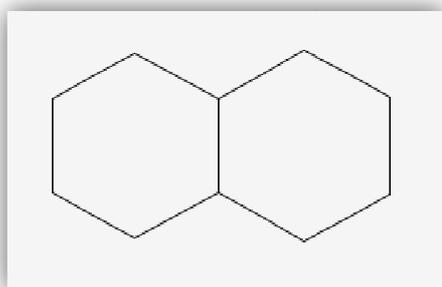


Figura 2a - decalina

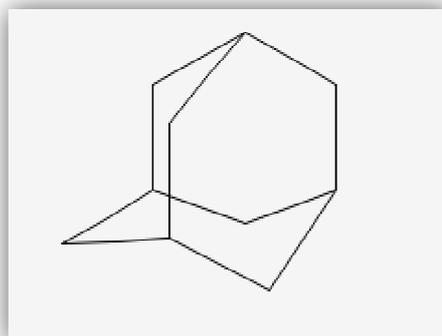


Figura 2b – adamantano

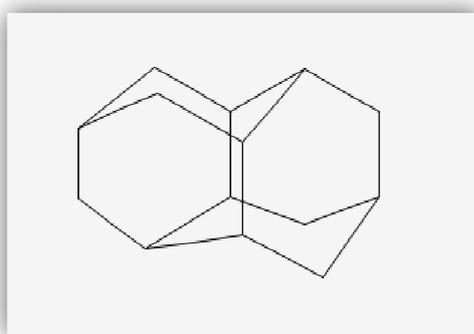


Figura 1c – diamantano

Figuras 3a e 3b – compostos aromáticos

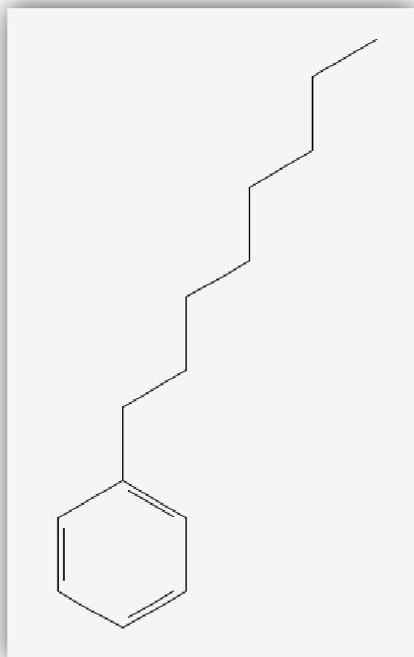


Figura 2a - octilbenzeno (aromático com grande ramificação parafínica)

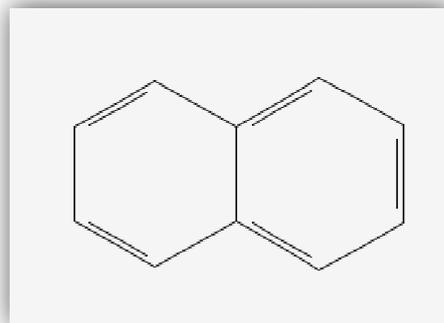


Figura 3b - naftaleno (aromático ou poliaromático)

Apêndice 3

Trabalho publicado no XVII Congresso
Brasileiro de Engenharia Química
(Cobeq 2009)

MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES ENTRE PROPANO E HIDROCARBONETOS PESADOS

H. Carneiro Neto, C. P. M. Morais, A. L. H. Costa, M. L. L. Paredes

Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ
Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, 310 – Maracanã – CEP: 20550-013
Rio de Janeiro – RJ – Brasil
Telefone: (21) 2587-7631 – Fax: (21) 2587-7227 – Email: paredes@uerj.br

RESUMO – O processamento de petróleo pesado implica em maiores quantidades de frações contendo moléculas de peso molecular mais elevado. Dentre as unidades de refino que processam cargas pesadas, a desasfaltação separa o resíduo de vácuo em óleo desasfaltado e resíduo asfáltico, frações formadas por grande número de componentes, com identificação química inviável e cujas propriedades críticas não podem ser obtidas experimentalmente. Dessa forma, buscando modelar o equilíbrio no sistema solvente leve/fração pesada, busca-se nesse trabalho explorar o problema de equilíbrio entre solvente leve e hidrocarboneto puro. A partir de dados experimentais de ELV de misturas propano/hidrocarboneto pesado, o trabalho propõe a aplicação de um procedimento de estimação de parâmetros para a determinação de coordenadas críticas e fator acêntrico do componente pesado, utilizando o modelo de Peng-Robinson e regras de mistura e combinação clássicas. Essa abordagem visa utilizar o ELV como forma de caracterizar o óleo e permitir a simulação do processo.

PALAVRAS-CHAVE: equilíbrio de fases; propriedades críticas; equação de estado

ABSTRACT – The processing of heavy petroleum implies in larger amounts of fractions containing molecules with higher molecular weight. Among the refining units, the propane deasphaltation splits the vacuum residuum into deasphalted oil and asphalt residuum, composed by a large number of components, with infeasible chemical identification and critical properties that cannot be obtained experimentally. Thus, aiming to model the phase equilibrium of the system light solvent/heavy fraction, this work presents the investigation of the phase equilibrium problem between a light solvent and a pure hydrocarbon. From VLE experimental data of propane/heavier hydrocarbon mixtures, this work proposes the application of a procedure of parameter estimation for the determination of critical properties and acentric factor of the heavy component, using the Peng-Robinson model and the mixture rules and classic combination. This approach intends to use the VLE as a way of characterize the oil and allow the process simulation.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de um grande número de hidrocarbonetos, que dá origem a mais da metade das fontes energéticas nos dias de hoje, e provavelmente por todo o século 21 (Riazi, 2005). Apesar das recentes descobertas de novos campos petrolíferos, o preço do

barril de petróleo continua em constante crescimento (OPEC, 2008), sendo produzidos petróleos cada vez mais pesados (Perissé, 2007). Portanto, seja pela sustentabilidade ambiental seja pela econômica, devemos usar o que resta de forma econômica e aprimorar tecnologias com foco em óleos pesados.

1.1 Desasfaltação a propano

Boa parte das reservas brasileiras de petróleo é de óleo pesado, cujo processamento implica em maior quantidade de correntes pesadas e residuais, como o resíduo de vácuo, que é composto por hidrocarbonetos que não se vaporizam em nenhuma das torres de destilação (atmosférica e a vácuo) sem se decompor. Uma das maneiras de se extrair mais produtos de maior valor agregado desta corrente é utilizando o processo de desasfaltação a propano, que se trata de processo de extração que utiliza propano pressurizado como solvente. Pelo topo da torre de extração é retirada uma mistura de solvente com o óleo desasfaltado e pelo fundo o resíduo asfáltico (Perissé, 2007).

1.2 Métodos sintético e analítico

A determinação experimental de equilíbrio de fases pode ser classificada como sintética ou analítica (Raal e Mühlbauer, 1997). No método sintético determina-se de forma visual ou não o limite de estabilidade de fases para uma mistura de composição conhecida, e.g., pressão de bolha como função da temperatura. No método analítico, depois de estabelecido o equilíbrio, alíquotas das fases são obtidas e a composição da mistura é analisada. Apesar do teste analítico gerar informações sobre solubilidade, importantes para a modelagem da coluna de extração, o método sintético é interessante pela sua simplicidade de execução e por ter um potencial maior de ser utilizado em testes rotineiros.

Para frações mais pesadas que querosene, a determinação analítica da composição da mistura torna-se pouco viável. Dessa forma, o método sintético apresenta especial aplicabilidade para essas frações, como é o caso da desasfaltação a propano.

1.3 Propriedades de frações pesadas

Frações pesadas apresentam limitação quanto à determinação experimental de propriedades termodinâmicas, como propriedades críticas de seus componentes. Valores experimentais para propriedades críticas já foram reportados para um grande número de substâncias puras. Porém, devido ao craqueamento térmico que ocorre em altas temperaturas, as propriedades críticas de n-alcenos foram medidas até o C₁₈ (Poling *et al.*, 2000) e recentemente outros dados de n-alcenos foram reportados, do C₁₉ ao C₃₆ (Riazi, 2005). Para propriedades críticas de compostos tão pesados são usados métodos de inferência como, por exemplo, os apresentados por VonNiederhausen ("Flow Method") e Nikitin e Popov ("Pulse-heating method") (Nikitin e Popov, 2005).

1.4 Pseudo-componentes e o Princípio da Congruência

A maneira mais formal para estimar propriedades de uma mistura requer o conhecimento da exata composição de cada componente presente nela, as propriedades de componentes puros e regras de mistura. Se os dados experimentais das propriedades dos componentes puros não estiverem disponíveis, podem ser usados métodos de contribuição de grupos (Poling *et al.*, 2000) ou correlações (Riazi, 2005).

Porém, para frações de petróleo, essa abordagem não é viável, já que a determinação da composição exata de todos os componentes da mistura não é possível. Por esta razão, modelos apropriados devem ser usados para representar as frações de petróleo por um número limitado de compostos que podem representar melhor a mistura. Estes compostos limitados podem ser diferentes dos compostos reais e cada um é chamado de pseudo-componente.

Para diminuir ainda mais o número de pseudo-componentes, pode-se utilizar o

Princípio da Congruência, desenvolvido a partir da teoria dos estados correspondentes (Schwartz *et al.*, 2007). Segundo esse princípio, misturas equimolares de n-alcenos apresentam, para algumas propriedades, os mesmos valores que o n-alceno puro de massa molar igual à massa molar média da mistura. Schwartz *et al.* (2007) concluíram que apesar dos desvios na região crítica da mistura, o princípio da congruência descreve bem o ponto de bolha de misturas de n-alcenos, apesar de certa divergência que se dá devido à polidispersão da mistura.

1.5 Modelo de Peng-Robinson e Regra de Mistura e Combinação Clássicas

Para descrever equilíbrio de fases com fluidos pressurizados, é conveniente a utilização de equações de estado, podendo-se destacar a utilização de equações de estado clássicas como a de Peng e Robinson (1976).

Esta equação, desenvolvida para substâncias puras, utiliza dois parâmetros (a e b), cujos valores usualmente são relacionados a temperatura e pressão críticas (T_c e P_c) e fator acêntrico (ω). Seu emprego para misturas pode ser realizado através da utilização de regras de mistura e combinação, sendo a forma mais usual a utilização de regras de mistura quadráticas em composição (regra de mistura clássica), necessitando de parâmetros cruzados para a e b , que podem ser determinados pelas regras de combinação clássicas de Lorentz e Berthelot sem coeficientes de interação binários (Smith *et al.*, 2000).

1.6 Propriedades aparentes a partir de propriedades de mistura

Propriedades de misturas podem ser utilizadas para inferência de propriedades hipotéticas, como propriedades de líquidos puros obtidas em temperaturas nas quais a substância em questão é sólida ou gasosa; ou ainda para inferência da interação intermolecular entre soluto e solvente. A literatura apresenta exemplos para várias

propriedades termofísicas, e.g., volume molar, refratividade molar (Fucaloro *et al.*, 2007; Alvarado *et al.*, 2007) e capacidade calorífica (Fenclova *et al.*, 2004).

1.7 Objetivo do trabalho

A partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV), de misturas de propano ou butano com hidrocarbonetos mais pesados, o trabalho propõe estimação de T_c , P_c e ω do componente pesado, buscando ajustar o comportamento da curva de pressão de bolha como função de composição e temperatura utilizando o modelo de Peng-Robinson e regras de mistura e combinação clássicas.

Dessa forma, buscando um procedimento para modelar o equilíbrio de fases no sistema solvente leve/fração pesada, busca-se nesse trabalho explorar o problema de equilíbrio entre solvente leve e hidrocarboneto puro. Utilizando esse resultado, o conceito de pseudo-componentes e o princípio da congruência, espera-se contribuir para modelagem do equilíbrio em misturas reais.

Adicionalmente, objetiva-se comparar os valores convergidos para esses parâmetros com valores obtidos por métodos de contribuição de grupos, buscando-se analisar se o procedimento proposto é capaz de gerar uma propriedade aparente compatível com os valores esperados para essas propriedades.

2. METODOLOGIA

2.1 Sistemas estudados

Foram utilizados dados de pressões de bolha (P_b) em temperaturas especificadas e diferentes composições, em baixas concentrações de soluto pesado, obtidos pelo método sintético, para os sistemas binários propano com triacontano (C30), tetracontano (C40), e pentacontano (C50) (Aalto e Liukkonen, 1996), e butano com octilbenzeno

(Leeuw *et al.*, 1994). Dessa forma, foram estudados sistemas com alta assimetria em tamanho (propano com n-alcenos típicos de cortes de lubrificantes) e com assimetria em tamanho e natureza química (butano com octilbenzeno, sendo este um aromático com tamanho típico de diesel).

Para o sistema butano/octilbenzeno foi preciso interpolar os dados, através de uma linearização de $\ln(P_b)$ vs $1/T$ (T é a temperatura termodinâmica), gerando dados na mesma temperatura e em diferentes composições.

2.2 Modelagem Termodinâmica

Foi utilizado o modelo de Peng e Robinson (1976), com regras de mistura e combinação clássicas, sem parâmetros binários ajustáveis. Foi utilizado o algoritmo de cálculo de pressão de bolha descrito em Smith *et al.* (2000) e o método numérico Simplex de programação não-linear (Nelder e Mead, 1965) na etapa de otimização de T_c , P_c e ω do soluto.

O método de contribuição de grupos para estimação das propriedades otimizadas foram Constantinou e Gani (CG) para T_c e P_c , Joback para V_c (volume crítico) e Ptizer para ω (CG/J/P), como recomendado em Poling *et al.* (2000). Esses valores foram utilizados para gerar estimativas iniciais no processo de otimização desse trabalho.

2.3 Estrutura de análise dos resultados

Uma função objetivo natural para o problema em questão seria o somatório dos quadrados dos desvios (SQD) entre a pressão de bolha calculada e a experimental:

$$SQD = \sum_i \left(P_{b_i}^{calc} - P_{b_i}^{exp} \right)^2 \quad (1)$$

Entretanto, devido às baixas concentrações de soluto pesado, a variação de pressão de bolha é relativamente pequena, e erros sistemáticos na predição da pressão de

vapor de solvente puro acabam por inviabilizar uma adequada descrição dos dados experimentais.

Isto pode ser exemplificado na Figura 1, para o sistema propano/triacontano na temperatura de 353 K, onde a curva “Não otimizada” representa o cálculo do ponto de bolha obtido a partir dos dados críticos estimados pelo método de contribuição de grupos e dados experimentais do propano para essas propriedades (Poling *et al.*, 2000).

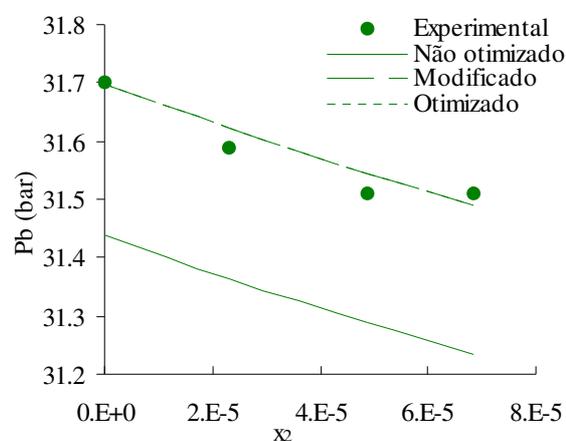


Figura 1 – Pressão de bolha (P_b) versus fração molar de triacontano (x_2) para a temperatura de 353 K.

Como pode ser observado, essa abordagem leva a um desempenho insuficiente para a adequada descrição dos dados experimentais devido ao erro na pressão de saturação do propano puro. Sendo assim, optou-se por alterar o valor do fator acêntrico do propano para que esse erro fosse minimizado, resultando na curva do modelo “Modificado”, com um melhor desempenho. Após esse ajuste, os parâmetros críticos do soluto foram otimizados minimizando-se a função na Eq. (1), resultando no modelo “Otimizado”.

Uma vez que a pressão de bolha calculada nesse último caso foi essencialmente linear com a composição, e sendo necessário anular erros sistemáticos, optou-se por substituir o SQD em pressão pelo SQD na

variação da pressão de bolha com a fração molar do componente pesado ($\Delta P_b/\Delta x_2$):

$$SDQ = \sum_i \left(\frac{\Delta P_{b_i}^{calc}}{x_{2,i}} - \frac{\Delta P_{b_i}^{exp}}{x_{2,i}} \right)^2 \quad (2)$$

$$\frac{\Delta P_b}{x_2} = \frac{P_b(T; x_2) - P_b(T; 0)}{x_2} \quad (3)$$

Os parâmetros otimizados para os n-alcenos foram obtidos utilizando dados em uma (1T) ou duas (2T) temperaturas. Para o octilbenzeno, foram obtidos utilizando uma (1T) ou todas as oito temperaturas disponíveis (TT).

É importante ressaltar que a massa molar do soluto foi fixada em todos os casos, não sendo alterada durante o processo de otimização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Figuras 2 a 7 são apresentados os resultados de ajuste variação da pressão de bolha com a composição do pesado (Eq. (3)) para os sistemas propano/n-alceno pesado, medidos em duas temperaturas diferentes.

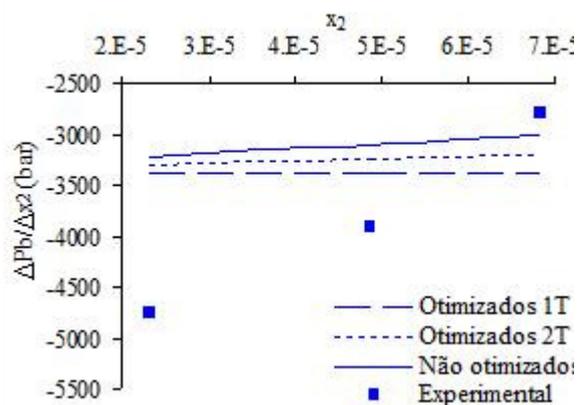


Figura 2 – Variação da pressão de bolha com a fração molar de triacontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 353K.

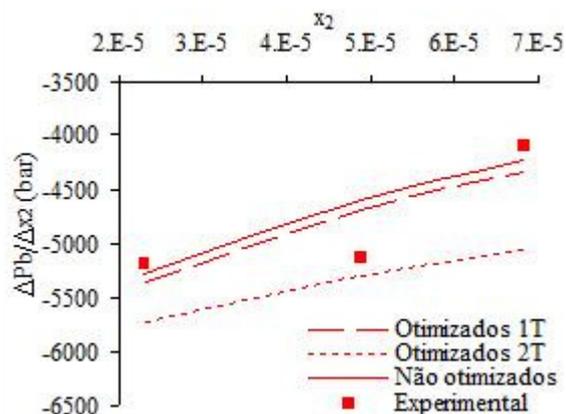


Figura 3 – Variação da pressão de bolha com a fração molar de triacontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 363K.

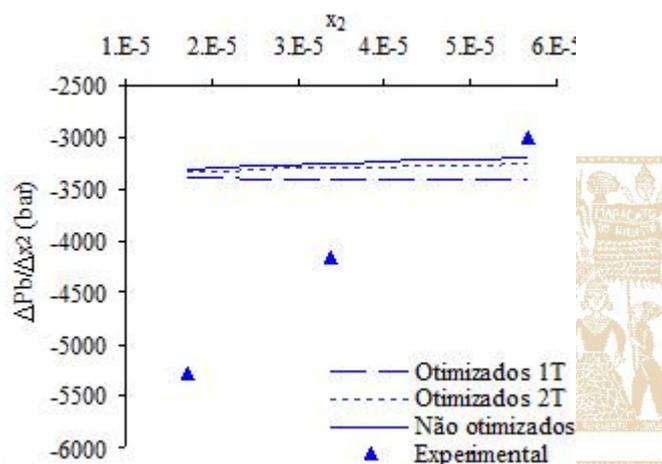


Figura 4 – Variação da pressão de bolha com a fração molar de tetracontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 353K.



Figura 5 – Variação da pressão de bolha com a fração molar de tetracontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 363K.

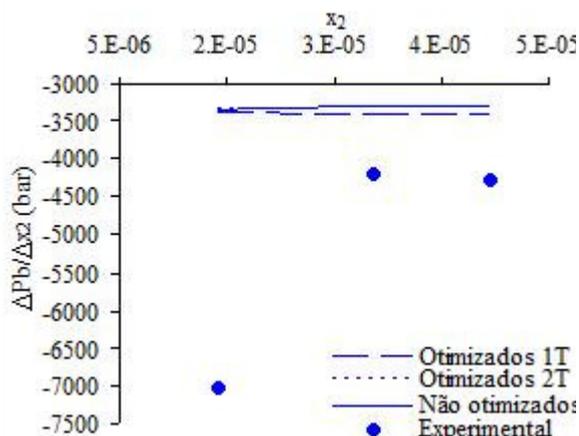


Figura 6 - Variação da pressão de bolha com a fração molar de pentacontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 353K.

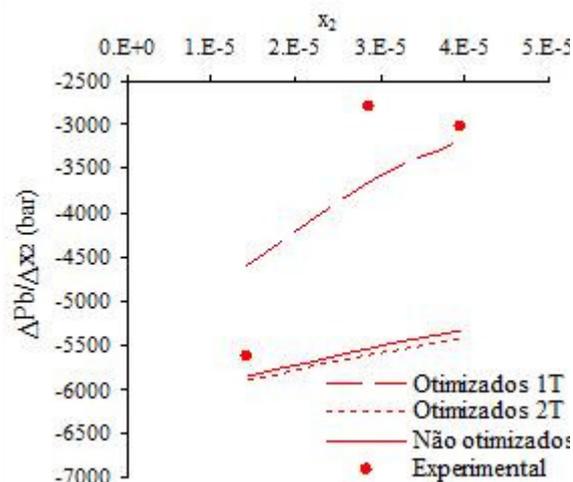


Figura 7 - Variação da pressão de bolha com a fração molar de pentacontano (x_2) versus x_2 para temperatura de 363K.

Como pode ser observado, em todos os casos o modelo com parâmetros otimizados e não otimizados representam melhor a propriedade em questão na maior temperatura. Ainda, quanto maior o tamanho do n-alceno, pior a representação dos dados experimentais. Esses resultados apontam para a necessidade de investimentos no modelo termodinâmico utilizado, para que o mesmo possa representar bem os dados experimentais em toda faixa de temperatura e tamanho de cadeia de interesse. Mantendo-se a equação de estado de Peng e Robson (1976), por exemplo, outras regras de mistura deveriam ser utilizadas, como as que incorporam modelos de energia de Gibbs em excesso (Smith *et al.*, 2000).

Os resultados da otimização desses sistemas são apresentados nas Tabelas 1 a 3.

Tabela 1 – T_c (K) dos n-alcenos pesados

alceno	T (K)	CG	Otim. 1T	Otim. 2T
C30	353,0	836,2	693,7	739,5
	363,0		786,5	
C40	353,0	889,9	630,5	760,3
	363,0		912,9	
C50	353,0	931,3	625,9	777,6
	363,0		1100,1	

Tabela 2 – P_c (bar) dos n-alcenos pesados

alceno	T (K)	CG	Otim. 1T	Otim. 2T
C30	353,0	6,61	6,62	7,16
	363,0		6,97	
C40	353,0	4,76	5,80	5,83
	363,0		5,17	
C50	353,0	3,75	5,56	4,88
	363,0		4,26	

Tabela 3 – ω dos n-alcenos pesados

alceno	T (K)	CG/J/P	Otim. 1T	Otim. 2T
C30	353,0	1,598	1,050	1,528
	363,0		1,797	
C40	353,0	1,806	1,876	1,915
	363,0		1,883	
C50	353,0	1,923	2,203	2,224
	363,0		1,945	

Como pode ser observado na Tabela 1, os valores de T_c obtidos com a menor temperatura são pouco sensíveis ao tamanho do alceno, enquanto os valores obtidos com a maior temperatura são muito sensíveis. Entretanto, os valores obtidos com as duas temperaturas são cerca de 90% dos valores de referência (obtidos por métodos de contribuição de grupos), o que indica que o procedimento é promissor para a inferência de propriedades críticas de pseudo-componentes. Resultados análogos podem ser encontrados a partir das Tabelas 2 e 3.

As Figuras 8 a 10 são referentes ao sistema butano/octilbenzeno nas temperaturas extremas e uma intermediária entre as oito utilizadas por Leeuw *et al.* (1994).

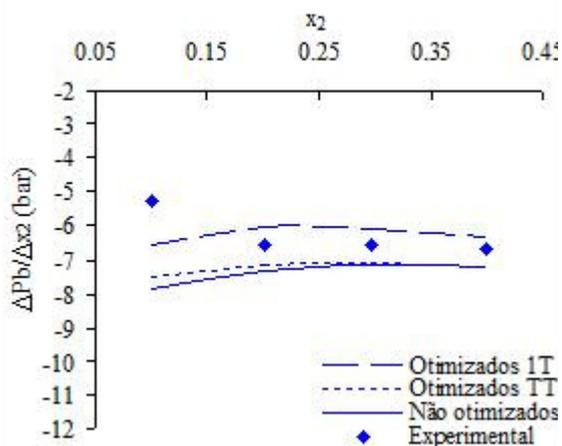


Figura 8 - Variação da pressão de bolha com a fração molar de octilbenzeno (x_2) versus x_2 para temperatura de 340K.

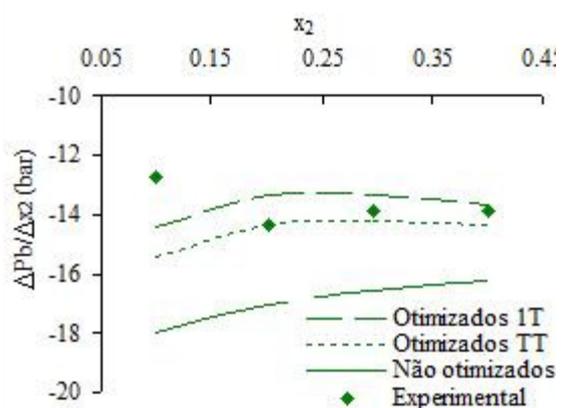


Figura 9 - Variação da pressão de bolha com a fração molar de octilbenzeno (x_2) versus x_2 para temperatura de 350 K.

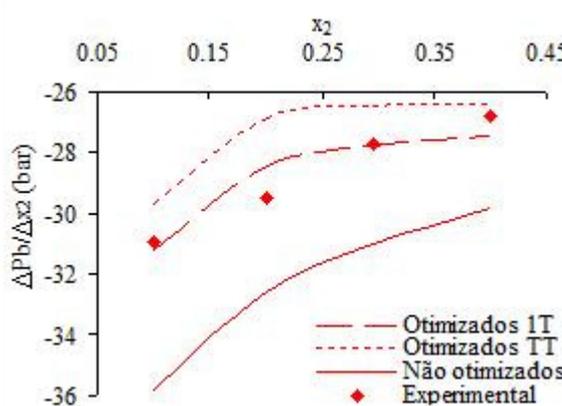


Figura 10 - Variação da pressão de bolha com a fração molar de octilbenzeno (x_2) versus x_2 para temperatura de 360 K.

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos por otimização e os de referência.

Tabela 4 – T_c , P_c e ω do octilbenzeno

T (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω
340	779,1	21,59	0,932
350	772,8	21,64	0,913
360	768,0	21,58	0,879
370	762,6	20,81	0,877
380	762,6	21,05	0,787
390	745,7	21,11	0,763
400	756,8	19,92	0,717
TT	755,8	21,36	0,797
CG/J/P	742,4	19,30	0,509

Para o sistema butano/octilbenzeno, observa-se uma maior tendência da curva “Não otimizados” em acompanhar os dados experimentais, sendo também verificada uma significativa melhora no desempenho do modelo. Os resultados de T_c , P_c e ω mostraram-se pouco sensíveis à temperatura estudada. Vale ainda ressaltar que, exceto para o fator acêntrico, os valores de referência e os otimizado estão em muito boa concordância, ressaltando que o método proposto é promissor para obter estimativas de propriedades críticas de frações médias e pesadas de hidrocarbonetos com o conceito de pseudo-componentes, além de correlacionar adequadamente propriedades termodinâmicas de equilíbrio importantes para a modelagem do equilíbrio de fases em alta pressão.

Cabe ressaltar que a massa molar dos solutos foi informada no procedimento empregando, podendo esse procedimento ser flexibilizado em trabalhos futuros.

4. CONCLUSÕES

Este estudo mostra um caminho promissor para uso de dados de equilíbrio de fases em alta pressão, em simulação de processos e caracterização de petróleo, que podem ser obtidos experimentalmente por métodos sintéticos, tanto em processos piloto de extração, quanto em experimentos em bancada.

Concluiu-se que em sistemas com assimetrias muito grandes, como a regra de mistura não leva em conta as não idealidades quanto às diferenças de tamanho, e como a equação de Peng Robinson não foi idealizada para cadeias polissegmentadas, o modelo não consegue acompanhar muito bem as concavidades. Por isso, sugere-se que em trabalhos futuros, seja utilizada uma equação de estado do tipo SAFT (“*Statistical Associating Fluid Theory*”).

Além dos dados do equilíbrio em si, útil para os simuladores de processos, também pode-se desenvolver melhor uma metodologia para estimar propriedades críticas de hidrocarbonetos pesados, puros ou em misturas. Se isto for possível, poderemos somar ao ganho na área de simulação de processos, um ganho na área de caracterização de petróleo, pois ao especificar o número de carbonos daquele composto, pode-se auferir sua natureza química, e vice-versa.

5. REFERÊNCIAS

- ALVARADO, Y.J.; FERRER-AMADO, J.C.G.; MANCILLA-LABARCA, V.; MICHELENA, E. Determination of the Apparent Molar Refraction and Partial Molar Volume at Infinite Dilution of Thiophene-, Pyrrole- and Furan-2-Carboxaldehyde Phenylhydrazone Derivatives in Acetonitrile at 293.15 K, *J Solution Chem*, v. 36, p. 1–11, 2007.
- AALTO, M.; LIUKKONEN, S. Bubble Point Pressures and Densities for the Binary Systems of Propane with Triacontane, Hexatriacontane, Tetracontane, Pentacontane, and Squalane at 353-373 K and 4.00-7.00 Mpa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p. 79-83, 1996.
- DE LEEUW, V.V.; POOT, W.; DE LOOS, T.W.; ARONS, J.S. Bubble Point Measurements of the System Butane + Octylbenzene in the Temperature Range 290-450 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 39, p. 143-146 1994.
- FENCLOVA, D.; PEREZ-CASAS, S.; COSTAS, M.; DOHNAL, V. Partial Molar Heat Capacities and Partial Molar Volumes of All of the Isomeric (C3 to C5) Alkanols at Infinite Dilution in Water at 298.15 K, *J Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 1833-1838, 2004.
- FUCALORO, A.F.; PU, F.; CHA, K.; CONRAD; A.W.K., Partial Molar Volumes and Refractions of Aqueous Solutions of Fructose, Glucose, Mannose, and Sucrose at 15.00, 20.00, and 25.00 °C, *J Solution Chem*, v. 36, p. 61–80, 2007.
- NELDER, J.A.; MEAD, D.R. A simplex method for function minimization. *Computer J.*, v. 7, p. 308-312, 1965.
- NIKITIN, E.D.; POPOV, A.P. Vapor–liquid critical properties of squalane measured by the pulse-heating technique, *Fluid Phase Equilibria*, v. 237, p. 16–20, 2005.
- OPEC, *Monthly Oil Market Report*, 2008.
- PERISSÉ, J. B. *Evolução do Refino de Petróleo no Brasil*. 2007. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J. M.; O’CONNELL, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hill, 2000.
- RAAL, J.D.; MÜHLHAUBER, A.L. *Phase Equilibria: Measurement and Computation*. Washington D.C.: Taylor & Francis, 1997.
- RIAZI, M.R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, Philadelphia: ASTM International, 2005.
- SCHWARZ, C.E.; NIEUWOUDT, I.; KNOETZE, J.H. Application of the principle of congruence to high-pressure phase equilibria of alkanes in supercritical propane, *J. of Supercritical Fluids*, v. 40, p. 189–193, 2007.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

Apêndice 4

Trabalho publicado no VIII Iberoamerican
Conference on Phase Equilibria and
Fluid Properties for Process Design
(Equifase 2009)

TPT1 approach for estimation of heavy HC critical properties from light solvent + heavy HC bubble point data

C.P.M. Morais, R.A. dos Reis, M. Paredes*

UERJ – State University of Rio de Janeiro – R. São Francisco Xavier, 524, PHLC, 310 –CEP 20550-013 Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Keywords: molecular weight, petroleum, critical properties.

Abstract

Nowadays the largest amount of the crude oil produced in Brazil is heavy, which refining increases the fraction of residual streams and heavy derivatives, as the vacuum residuum is composed of hydrocarbons (HC) that do not vaporize in any distillation plant without decomposition. Furthermore, for these petroleum derivatives some thermodynamic properties are not experimentally accessible, such as critical properties due to the heat cracking that happens at high temperatures.

In this context, this work presents a strategy that indirectly estimates critical properties of heavy compounds. Here, bubble point experimental data of binary mixtures containing a light HC and a heavy one are correlated by using a TPT1 (Wertheim's first order thermodynamic polymerization theory) model of freely joined tangent spheres employing the square-well potential with variable well width as segment interaction potential. The fitted parameters are used in order to obtain the heavy compound critical properties. The Peng-Robinson model was also used for comparison

The TPT1 model represented the bubble point data better than the Peng-Robinson model. At this stage of the methodology, the critical and boiling temperatures were underestimated, while critical pressure and acentric factor were overestimated.

This strategy provides model dependent parameters, but allows the calculation of other thermodynamic properties, i.e. temperature extrapolation of the studied data. Besides, we believe that the correlation of the obtained parameters with available critical properties will help in the characterization of the heavy fractions.

1. INTRODUCTION

Petroleum is a mixture of a large number of hydrocarbons, which leads to more than a half of all the energy sources nowadays and probably through all the 21st century [1]. Despite the recent discoveries of pre-salt petroleum systems in Brazil, there is a large amount of economically viable heavy crude to be produced [2]. So, by the environmental or economical sustainability, we must use what remains in an economic way and improve our technologies focusing on heavy oil. However, there are some difficulties when dealing with the modeling of heavy fractions.

1.1 Properties of heavy fractions

There are restrictions on the experimental determination of thermodynamic properties of heavy fractions, like critical properties of its components. Experimental values for critical

* Corresponding author. Tel + 55 21 2587-7631. E-mail: paredes@uerj.br

properties have been reported for many pure substances. However, due to thermal cracking that occurs at high temperatures, the critical properties of n-alkanes were measured up to C₁₈ [3] and recent data of n-alkanes have been reported, from C₁₉ up to C₃₆ [1]. For critical properties of such heavy compounds are used methods of inference as, for instance, those presented by VonNiederhausern ("Flow Method") and Nikitin and Popov ("Pulse-heating method") [4].

1.2 Pseudo-components and the Principle of Congruence

A formal way to estimate properties of a mixture requires the knowledge of the exact composition of each component present in it, the properties of pure components and the mixing rules. If the experimental data of the properties of pure components are not available, methods of group contributions [3] or correlations [1] can be used. This approach is usual to defined mixtures with few components. However, for mixtures of oil with many constituents, this approach is not feasible, since the determination of the exact composition of all components of the mixture is not possible. Therefore, appropriate models should be used to represent mixtures of oil with a limited number of compounds that best represent the mixture. These limited compounds may be different from real compounds and each one is called pseudo-component. To further reduce the number of pseudo-components, the Principle of Congruence can be used, developed from the theory of corresponding states [5]. According to this principle, equimolar mixtures of n-alkanes show, for some properties, the same values as the pure n-alkane with molecular weight equal to the average molecular weight of the mixture. Schwartz [5] concluded that despite deviations in the critical region of the mixture, the principle of congruence describes well the bubble point of mixtures of n-alkanes, although there is some divergence that is due to the polydispersity of the mixture.

1.3 Peng-Robinson Model and classic combination and mixture rules

To describe phase equilibrium with pressurized fluids, the use of equations of state is appropriate, and the use of classical equations of state as Peng and Robinson [6] can be highlighted. This equation, developed for pure substances, uses two parameters (*a* and *b*), which values are usually related to critical temperature and pressure (*T_c* e *P_c*) and acentric factor (*ω*). Its use for mixtures can be achieved through the use of classic mixture and combination rules, being the most common the use of mixing rules quadratic in composition (classic mixing rule), requiring cross parameters for *a* and *b*, which can be determined by the classical combination rules of Lorentz and Berthelot without binary interaction coefficients [6].

1.4 TPT1M Model – Modified Wertheim's first order thermodynamic perturbation theory

Paredes et al. [7] proposed an analytic perturbation theory equation of state for mixtures of freely-jointed square-well fluids of variable well width ($1 \leq \lambda \leq 2$) that takes into consideration the influence of the attractive part of the intersegment potential on the chain properties. The equation of state is based on second-order Barker and Henderson perturbation theory to calculate the thermodynamic properties of the reference sphere fluid, and on first-order Wertheim thermodynamic perturbation theory to account for the connectivity of spheres to form chains. This model, called TPT1M, was derived on a clear thermodynamic basis, and is used in this work to model properties of light and heavy hydrocarbons besides the Peng-Robinson model, which is used as a standard for being a widely used equation of state.

1.5 Apparent properties from the mixture

Properties of mixtures can be used to infer hypothetical properties, as properties of pure liquids obtained at temperatures at which the substance in question is solid or gaseous. The literature provides examples for various thermo-physical properties, e.g., molar volume, molar refractivity [8][9] and heat capacity [10].

1.6 Objective of this work

This paper proposes estimation of *T_c*, *P_c* and *ω* for the Peng-Robinson model or number of

segments (m) and segment interaction energy (ϵ/k) and diameter (σ) for the TPT1M model (considering the well width of the heavy substance equal to that of the light solvent) of the heavy component from experimental vapor-liquid equilibrium (VLE) data, for mixtures of ethane, propane, or butane with heavier hydrocarbons, seeking the better adjustment between experimental bubble pressure lowering data and this property calculated with the TPT1M and Peng-Robinson models. Thus, the purpose of modeling the phase equilibria for the light solvent/heavy fraction system was summarized as a problem of equilibrium between a light solvent and a pure hydrocarbon, relying on the concept of pseudo-components and the principle of congruence for doing so. Additionally, it aims to compare the converged values for these parameters with values obtained from group contribution methods, trying to analyze whether the proposed procedure is able to generate an apparent property consistent with the expected value.

The performance of this propose is then evaluated in two steps: evaluation of the ability of the models in describing the bubble pressure data; and then the correlation of the regressed parameters with expected values. In the first part of the analysis, we are concerned with the description of the experimental data, since a good performance in this step may probably lead to a good description of other phase equilibrium properties. Then, in the second step, we are concerned with the insight about the chemical nature of the heavy compound from the regressed parameters, which do not need to be very close to expected values, but just preserve a clear correlation with them.

Bubble pressure lowering due to the presence of the heavy compound was chosen since this property is relatively easy to be obtained and is related to phase equilibria that is present in some refining processes.

2. METHODOLOGY

The studied systems were ethane with squalane ($C_{30}H_{62}$), propane with squalane [11], propane with eicosane ($C_{20}H_{42}$) [12] and butane with octylbenzene ($C_{14}H_{22}$) [13]. Thus, were studied systems with high asymmetry in size (ethane and propane with squalane, being this last one a typical substance for lubricant cuts) and asymmetry in size and chemical nature (butane with octylbenzene, being this an aromatic with typical size of diesel fractions).

The TPT1M model, as well as the Peng-Robinson [6] model were used without adjustable binary parameters. The algorithm for calculating the bubble pressure described in [6] was used. Data regression was done using the stochastic numerical Particle Swarm method [14].

The fitted data were the difference between vapor pressure of the light component and the bubble point pressure of the mixture at each temperature and composition. When the pure solvent vapor pressures were not given at their respective paper, these were calculated by Wagner's equation [3]. For the system butane/octylbenzene the solvent vapor pressures were obtained from the original paper by interpolating the data through a linearization of $\ln(P_{bp})$ vs $1/T$ (T is the temperature and P_{bp} is the bubble point pressure).

The group contribution method chosen to estimate T_c , P_c and ω was Constantinou and Gani [3]. These values were used to bring forth initial estimates in the process of optimization of this work for the Peng-Robinson model, fixing a range around it. Initial regression ranges for TPT1M were obtained from the expected parameters obtained from [7].

Instead of estimating the acentric factor, in this work the constant parameter K in the temperature function of the a parameter of Peng-Robinson was estimated. The original correlation between this factor and acentric factor limited the range of K available, even for an unlimited range in ω .

A 95% confidence level was used in the statistical evaluation of the regressed parameters.

2.1 Objective function

A simple choice for the objective function for the present study would be the sum of the square deviations (SSD) between the correlated (superscript corr) and the experimental (superscript exp) bubble pressure, as follows:

$$SSD = \sum_i (P_{bp,i}^{corr} - P_{bp,i}^{exp})^2 \quad (1)$$

However, a systematic error in the calculation of pure solvent vapor pressure would mislead the modeling to represent a fake bubble pressure lowering. For this reason, in this work the difference between the pure solvent vapor pressure, $P_{bp}(T;0)$, and the bubble pressure, $P_{bp}(T; \underline{x})$, was used:

$$SSD = \sum_i (\Delta P_{bp,i}^{corr} - \Delta P_{bp,i}^{exp})^2 \quad (2)$$

$$\Delta P_{bp} = P_{bp}(T;0) - P_{bp}(T; \underline{x}_2) \quad (3)$$

where x stands for molar fraction. It is important to notice that the molecular weight of the solute was informed in all cases and was not changed during optimization.

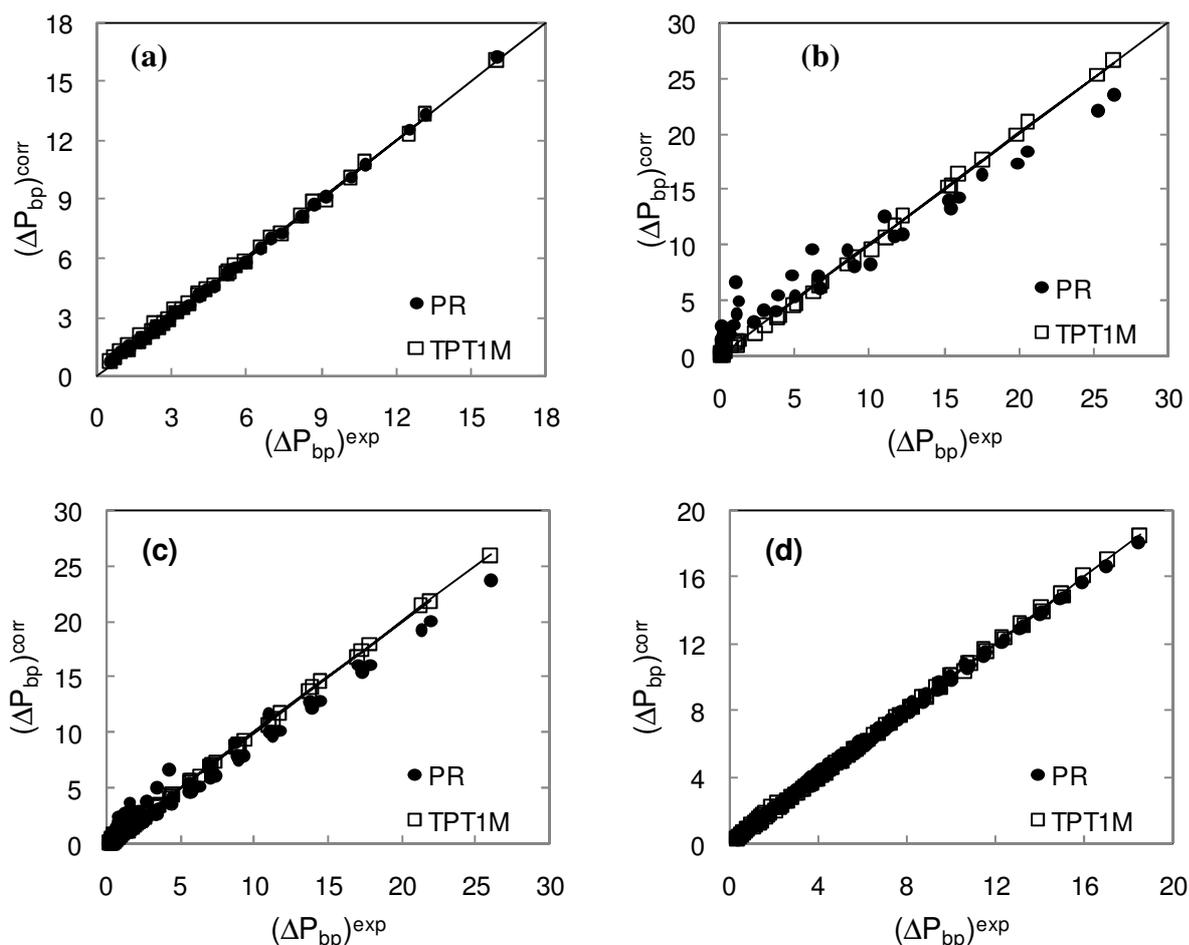


Figure 1. Experimental versus observed bubble pressure data for the studied systems. (a) butane+octylbenzene. (b) ethane+squalane. (c) propane+ squalane. (d) propane+eicosane. PR stands for Peng-Robinson and the line stands for the perfect modeling.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 presents the results for the correlated versus experimental data of the studied systems. It can be noticed from these figures that the quality of the data fitting is better when the model TPT1M is used, specially in the cases with longer heavy compounds. It seems that squalane is a molecule too long for a good modeling with Peng-Robinson equation of state and classical mixing and combining rules, but is not a problem for modeling with TPT1M, as expected, since this latter model was developed for chains with good results for mixtures highly asymmetrical in length [6].

The statistical evaluation of all estimated parameters showed that they are all significant in the 95% confidence level.

The TPT1M fitted parameters were used in order to obtain the heavy compounds critical properties, centric factor and normal boiling temperature. These parameters, along with Peng-Robinson parameters, are presented in Table 1. As one can see, in general temperatures are underestimated, while pressures and acentric factors are overestimated. It is interesting to notice the good results obtained with the Peng-Robinson model for n-eicosane properties. Also, one can notice the different parameters sets obtained for squalane with the same model: higher the chain asymmetry in the mixture, worse the estimated properties.

Regarding the very good TPT1M performance shown in Figure 1, a possible conclusion is that the estimation problem proposed might had led to little thermodynamic information to allow a good estimation of three parameters of the equation of state. So, a possible solution is to enhance the number of experimental data used as input, aiming at provide better thermodynamic information to this modeling.

Table 1 – Tc, Pc, K / ω and Tb of the heavy compounds

Heavy component parameter	CG	Literature	PR	TPT1M
propane (1) + squalane (2)				
Tc (K)	821.94	---	562.43	666.7
Pc (bar)	6.61	---	8.11	17.05
ω	1.16	---	^a	1.44
Tb (K)	661.81	720.0	404.7	542.9
ethane (1) + squalane (2)				
Tc (K)	821.94	---	517.25	490.7
Pc (bar)	6.61	---	14.91	18.22
ω	1.16	---	1.64	2.470
Tb (K)	661.81	720.0	343.5	418.3
butane (1) + octylbenzene (2)				
Tc (K)	714.4	---	593.45	573.5
Pc (bar)	19.72	---	19.72	28.66
ω	0.307	---	2.29	1.29
Tb (K)	524.50	537.55	380.6	447.3
propane (1) + eicosane (2)				
Tc (K)	759.44	768.00	861.20	648.3
Pc (bar)	10.51	10.70	11.22	23.58
ω	0.887	0.865	0.81	0.906
Tb (K)	594.98	616.93	593.2	493.2

^a K factor do not correspond to an ω in the original K(ω) function.

4. CONCLUSIONS

This study shows a promising way to use high pressure phase equilibrium data in the simulation of processes and characterization of oils, which can be obtained experimentally by bubble point experiments.

It was concluded that for the systems with very large length asymmetry Peng-Robinson model with classical mixing and combining rules does not take into account the non-ideality due to the differences in size, as the Peng-Robinson model was not designed for polysegmented chains. The TPT1M model, as expected, better described thermodynamic properties of highly asymmetrical mixtures.

Besides the phase equilibrium modeling itself, useful for the simulation of processes, also a methodology to estimate critical properties of heavy hydrocarbons, pure or mixed, was proposed. The proposed strategy underestimated temperatures and overestimated pressures and centric factors, indicating the need of adjustments in the methodology, as increasing the number of thermodynamic information used as input data.

This strategy provides model-dependent parameters, but allows the calculation of other phase equilibrium properties, such as temperature extrapolations. Besides, we believe that the correlation of the obtained parameters with available critical properties will help in the characterization of the heavy fractions.

REFERENCES

- [1] M.R. Riazi, Characterization and Properties of Petroleum Fractions, ASTM International, Philadelphia, 2005.
- [2] J.B. Perissé. Evolução do Refino de Petróleo no Brasil. M. Sc. Dissertation, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007 (in portuguese).
- [3] B.E. Poling, J.M Prausnitz, J.P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 2000.
- [4] E.D Nikitin, A.P. Popov, Fluid Phase Equilibria. 237 (2005) 16–20.
- [5] C.E. Schwarz, I. Nieuwoudt, J.H. Knoetze, J. of Supercritical Fluids 40 (2007) 189–193.
- [6] J.M Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, seventh ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
- [7] M.L.L. Paredes, R. Nobrega, F.W. Tavares, Fluid Phase Equilibria. 179 (2001) 231–243
- [8] A.F. Fucaloro, F. Pu, K. Cha, A.W.K. Conrad, J Solution Chem. 36 (2007) 61–80.
- [9] Y.J Alvarado, J.C.G. Ferrer-Amado, J.C.G., V. Mancilla-Labarca, E. Michelena, J Solution Chem. 36, (2007) 1–11.
- [10] D. Fenclova, S. Perez-Casas, M. Costas, V. Dohnal, J Chem. Eng. Data. 49 (2004) 1833-1838.
- [11] D. E. Nanu, W. Poot, D. Geana , T. W. de Loos, J. Chem. Eng. Data. 48 (2003) 571-575.
- [12] J. Gregorowicz, T. W. de Loos, J. S. Arons, J. Chem. Eng. Data. 37 (1992) 356-358.
- [13] V.V. De Leeuw, W. POOT, T.W. De Loos, J.S. Arons, J. Chem. Eng. Data. 39 (1994) 143-146.
- [14] J.C. Pinto, J.R. Biscaia, E. Chalbaud ; C.O. Ourique. Computers and Chemical Engineering. 26 (2002) n. 12, 1783-1793.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)