

DETERMINAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS E ULTRAPESADAS DE PETRÓLEO

Giraldini¹, F. P.; Tovar¹, L. P.; Wolf Maciel¹, M. R.

¹Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS),
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Cidade Universitária "Zeferino Vaz"
Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852 - Campinas - SP – Brasil, e-mail: wolf@feq.unicamp.br
Agência Financiadora: CNPq / PIBIC – UNICAMP

Palavras-chave: petróleo, frações pesadas, parâmetros físico-químicos

Introdução

A determinação de **propriedades físico-químicas** é indispensável para todas as operações de produção e refino das **indústrias petroquímicas**.

Este trabalho pretende contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia para a **caracterização de frações pesadas de petróleos** através de **correlações empíricas reportadas na literatura**, e sua comparação com as **análises experimentais** que foram desenvolvidas no laboratório de pesquisa (LDPS).

Metodologia

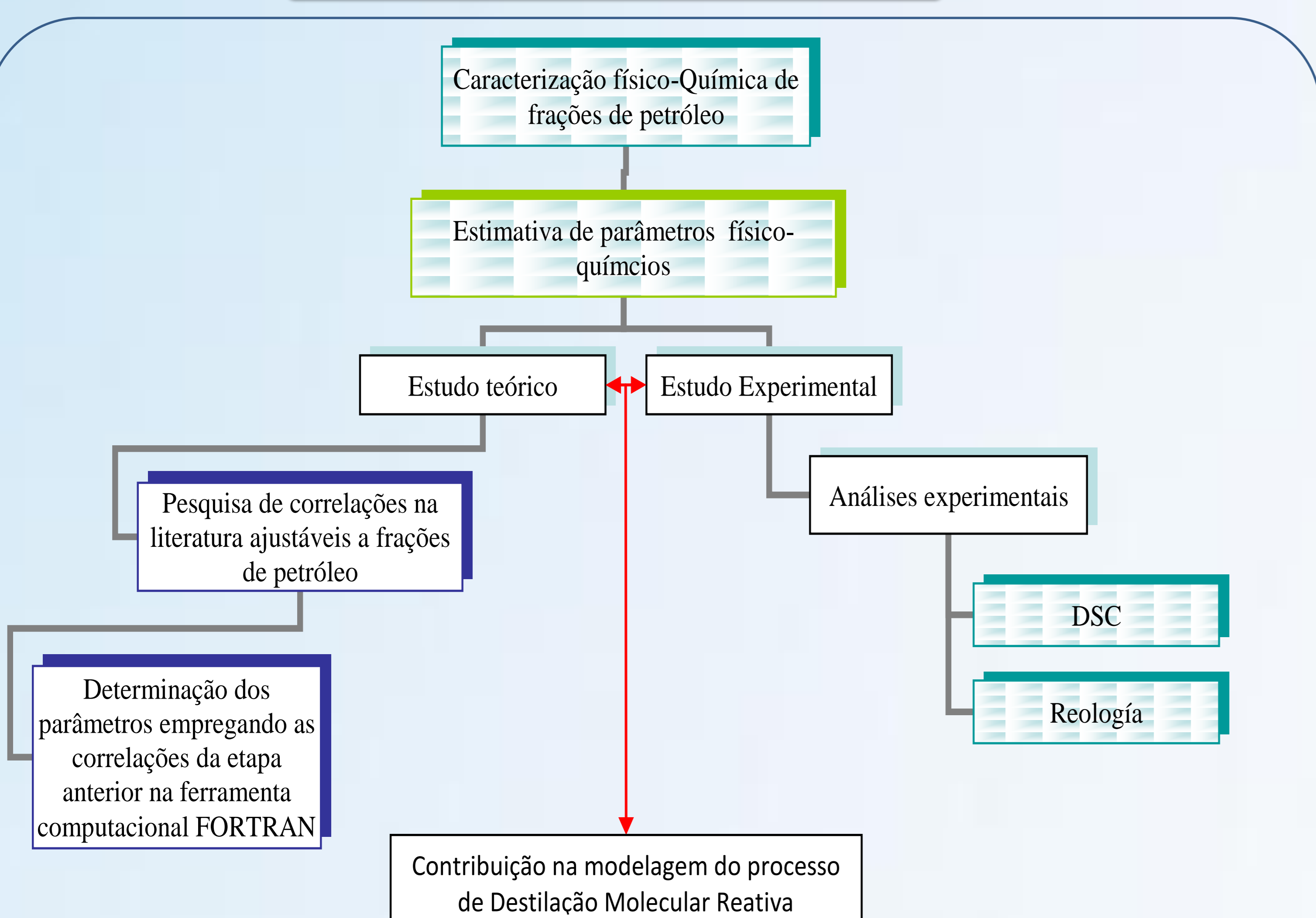


Figura 1: Esquema da metodologia de trabalho.

Metodologia computacional desenvolvida: A ferramenta desenvolvida está estruturada segundo a Figura 2.

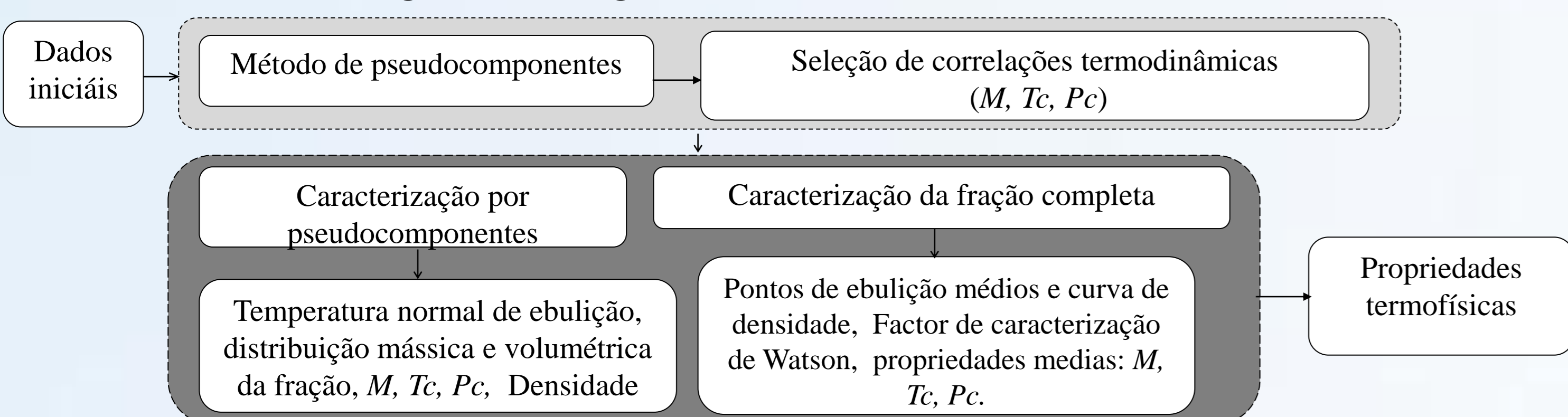


Figura 2: Estrutura da ferramenta computacional

Dados iniciais: Curva de destilação do Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES-Brasil), que relaciona a porcentagem de volume destilado acumulado versus temperatura de ebulição.

Metodologia experimental: Dados experimentais para a capacidade calorífica e para a viscosidade foram obtidos utilizando os equipamentos apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.



Figura 2: DSC – Differential Scanning Calorimeter, modelo DSC-823e, marca Mettler Toledo.

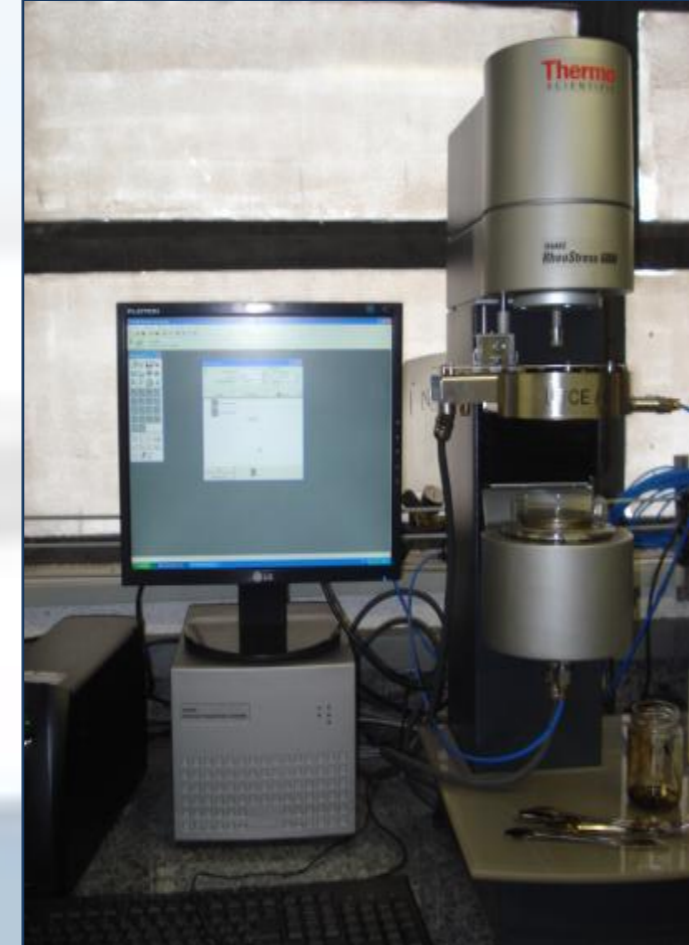


Figura 3: Reômetro Haake Rheostress 6000.

Calibração: Índio (6,3 mg)

Análises:

•60 – 550°C

•Taxa de aquecimento: 20 °C/min

•Fluxo de N₂: 50 mL/min.

•Processados no software START METTLER.

•Comportamento reológico: 5 a 100 s⁻¹ (100°C).

•Variação com a temperatura: Leituras a cada 5°C com resfriamento de 200 a 100°C e taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹.

•Fluido de resfriamento: Ar (20°C)

Resultados

Ferramenta computacional: A avaliação dos conjuntos de correlações foi feita a partir do erro gerado no balanço molar e mássico, ou seja, as correlações com os menores desvios referentes à sua divisão em pseudocomponentes foram escolhidas para cálculo das propriedades termodinâmicas e termofísicas. Pôde-se fazer uma comparação das estimativas com o *software HYSYS* de simulação, para validar a estimativa.

Tabela 1: Valores dos erros gerados nos balanços molares e mássicos para cada combinação possível.

PROP	ω	Pseudocomponentes							
		5		10		15		25	
		DBM	DBMO	DBM	DBMO	DBM	DBMO	DBM	DBMO
-1	-1	0,57	4,44	0,62	4,72	0,63	4,80	0,64	4,86
-1	0	0,57	4,44	0,62	4,72	0,63	4,80	1,83	5,66
0	-1	0,65	1,84	0,69	1,97	0,70	2,00	0,71	2,03
0	0	1,80	4,04	1,58	4,27	1,59	4,31	1,60	4,33
1	-1	0,73	2,12	0,78	2,26	0,79	2,30	0,80	2,33
1	0	0,73	2,12	0,78	2,26	0,79	2,30	0,80	2,33

Legenda: PROP é o conjunto de correlações para as propriedades críticas e massa molar sendo, -1 a de Kesler-Lee, 0 a de Riazi-Daubert e 1 a de Winn. ω é a correlação para o fator acêntrico, sendo -1 a de Kesler-Lee e 0 a de Edmister, todas reportadas na formulação teórica do trabalho. DBM: Desvio no balanço mássico; DBMO: Desvio no balanço molar

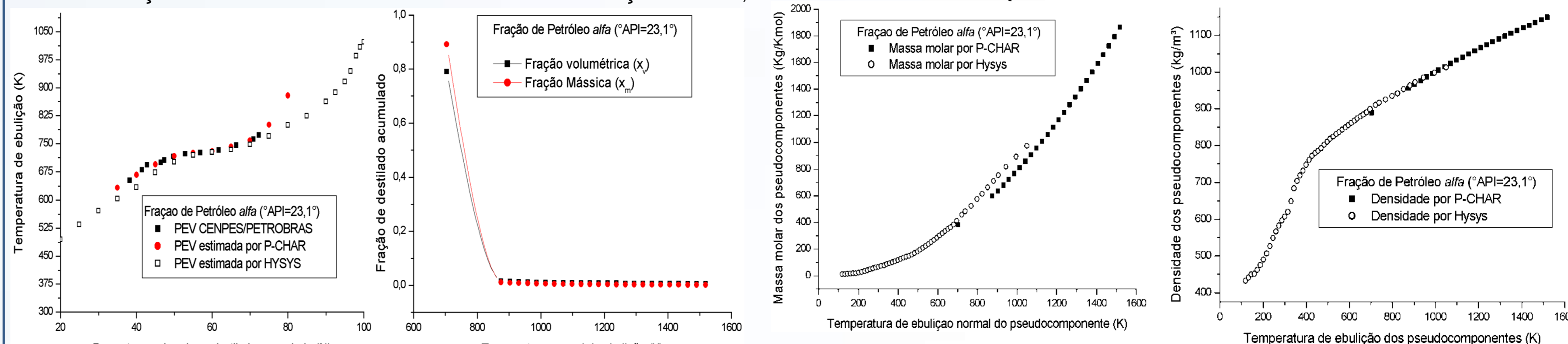


Figura 4: Comparação da curva PEV experimental (CENPES - PETROBRAS) com a estimada (P-CHAR e HYSYS).

Figura 5: Fração mássica e volumétrica referente a cada pseudocomponente.

Figura 6: Comportamento da massa molar em função dos pseudocomponentes.

Figura 7: Dados de densidade em função dos pseudocomponentes.

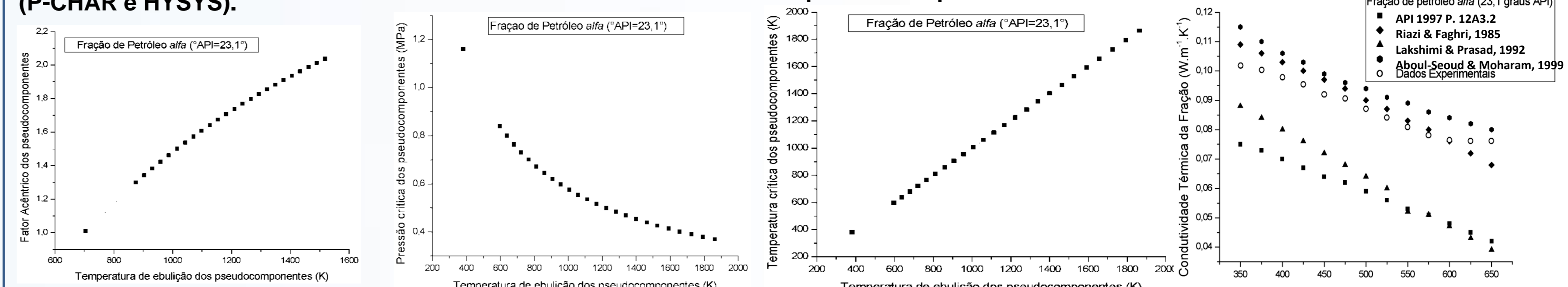


Figura 8: Fator acêntrico em função da temperatura de ebulição pseudocomponentes.

Figura 9: Pressão crítica vs. Temperatura de ebulição de cada pseudocomponente.

Figura 10: Temperatura crítica vs. Temperatura de ebulição de cada pseudocomponente.

Figura 11: Comportamento da condutividade térmica com a temperatura operacional.

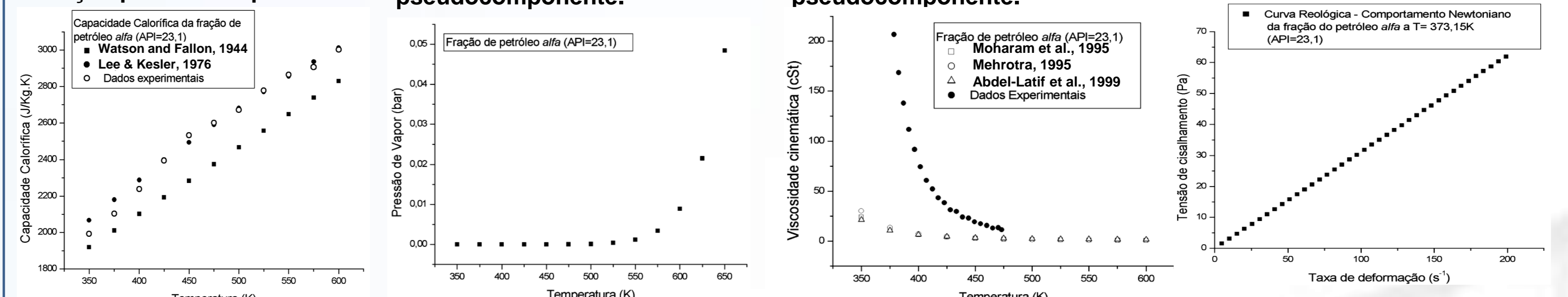


Figura 12: Comportamento da capacidade calorífica com a temperatura, dados experimentais e teóricos.

Figura 13: Comportamento teórico da pressão de vapor da fração de petróleo alfa.

Figura 14: Dados teóricos e experimentais da viscosidade cinemática por temperatura.

Figura 15: Dados experimentais da tensão de cisalhamento vs. Taxa de deformação.

Tabela 2: Caracterização teórica da fração alfa (23,1^o API) através das propriedades básicas e termodinâmicas médias.

Propriedades básicas e termodinâmicas		Propriedades básicas e termodinâmicas	
Temperatura normal de ebulição (K)	796,6	Densidade a 15,6°C (kg/m ³)	914,4
Ponto de Ebulição Médio Cúbico (K)	783,1	Temperatura crítica (K)	920,4
Ponto de Ebulição Médio Molar (K)	745,9	Pressão crítica (MPa)	1,024
Ponto de Ebulição Médio Mediano (K)	764,5	Fator acêntrico	1,1191
Massa Molar (kg/kmol)	452,2	Fator de caracterização de Watson	12,5

Conclusões

A partir das correlações reportadas, a predição das propriedades termodinâmicas e físico-químicas foi possível graças à ferramenta desenvolvida no laboratório de pesquisa em petróleo, revelando um desvio médio de 2,33% para o balanço de massa e 0,80% para o balanço molar. Pôde-se, então, fazer uma avaliação dos dados teóricos da capacidade calorífica e condutividade térmica que apresentaram erros relativos médios de 1,36% (Lee & Kesler) e 4,65% (Riazi et al.), respectivamente.

Referências

- American Petroleum Institute, API (1997). *Technical Data Book - Petroleum Refining* (6a. Edição ed.). Washington D.C.: API Publishing Services.
- Edmister, W. C. (1955). Improved integral technique for petroleum distillation calculations. *Industrial and Engineering Chemistry*, 47 (9), 1685-1690.
- Lakshmi, D. S., & Prasad, D. H. (1992). A rapid estimation method for thermal conductivity of pure liquids. *Chemical Engineering Journal*, 48 (3), 211-214.
- Lee, B. I., & Kesler, M. G. (1976). Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*, 55 (3), 153-158.
- Moharam, H. M., Al-Mehaideb, R. A., & Fahim, M. A. (1995). New correlation for predicting the viscosity of heavy petroleum fractions. *Fuel*, 74 (12), 1776-1779.
- Mehrotra, A. K. (1995). Shortes communication a simple equation for predicting the viscosity of crude oil fractions. *Chemical Engineering Research and Design*, 73a, 87-90.
- Riazi, M. R., & Faghri, A. (1985). Thermal conductivity of liquid and vapor hydrocarbon system: Pentane and heavier at low pressures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24, 398-401.
- Riazi, M. R., & Daubert, T. (1980). Prediction of the Composition of Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 289-294.
- Tovar, L. P., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., Batistella, C. B. (2009). CHARPE: Enfoque computacional para a caracterização físico-química do petróleo e suas frações. VI Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química, EPFEQ 2009. UNICAMP, Campinas – SP.
- Watson, K. M., & Nelson, E. F. (1933). Improved methods for approximating critical and thermal properties of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 880-887.
- Winn, W. (1955). Physical properties by nomogram. *Petroleum Refining*, 157 (36).

Apoio:

