



**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**INDUSTRIAL**

**TAMIRIS SANTOS ROCHA**

**MELHORIA DO CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE  
APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) PARA PETRÓLEO COM  
ABORDAGENS DE MODELAGEM TERMODINÂMICA SIMPLES**

SALVADOR, BAHIA, BRASIL

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DA BAHIA - UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

**MELHORIA DO CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE  
APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) PARA PETRÓLEO COM  
ABORDAGENS DE MODELAGEM TERMODINÂMICA SIMPLES**

Dissertação de Mestrado Acadêmico  
apresentada ao Programa de pós-graduação  
em Engenharia Industrial, da Universidade  
Federal da Bahia, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Industrial.

Autor (a): Tamiris Santos Rocha

Orientadores (as): Profa. Gloria Meyberg Nunes Costa  
Prof. Marcelo Embiruçu

A banca examinadora<sup>1</sup> composta pelos membros abaixo aprovou esta  
dissertação:

---

Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo (Presidente), Universidade Federal da  
Bahia - UFBA, Doutor Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de  
Janeiro -UFRJ.

---

Prof. Paulo Sergio de Mello Vieira Rocha, Queiroz Galvão - Exploração e Produção,  
Doutor em Engenharia de Petróleo pela *University of Texas*

---

Prof. Rogerio Fernandez de Lacerda, Universidade Federal Fluminense - UFF, Doutor  
em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Salvador-BA, Brasil, Agosto-2017

---

<sup>1</sup> Conforme resolução do Programa, o(a)s orientador(a)(es/as) não participa(m) da banca examinadora.

D541 Rocha, Tamiris Santos

Melhoria do Cálculo da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) para Petróleo com Abordagens de Modelagem Termodinâmica Simples / Tamiris Santos Rocha - Salvador, 2016.

126 f.: il. color.

Orientadores (as): Prof. Gloria Meyberg Nunes Costa; Prof. Marcelo Embiruçu.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Salvador, 2016.

1. Modelagem. 2. TIAC. 3. Petróleo. 4. Termodinâmica. I. Embiruçu, Marcelo. II. Costa, Gloria. III. Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial. IV. Título.

CDD.: 000.0

# DEDICATÓRIA

---

Dedico aos meus pais, Edson e Ivana, sem vocês não seria quem sou hoje.

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço primeiramente a Deus, autor da minha existência, a Ele toda honra e toda glória, não chegaria a lugar nenhum sem a luz de Jesus iluminando meus passos, obrigado meu Deus pela presença constante em minha vida.

Aos meus pais, Edson e Ivana, por tudo que me ensinaram e me ensinam, por todo amor e apoio constante, nunca poderei recompensar tudo que fizeram e fazem por mim.

Ao meu irmão, Tiago, por toda ajuda, companheirismo e apoio, você é o melhor irmão do mundo.

Ao meu marido Thiago, pela paciência, compreensão, amor e cuidado de todos os dias.

A toda minha família, principalmente tias, primas e avós, vocês são um presente de Deus para mim.

Aos meus sogros, tios, primos, pela ajuda sempre que preciso.

À minha orientadora Glória Meyberg, que é mais que minha professora, é um exemplo de pessoa e de profissional. Não tenho palavras que sejam bastante para expressar toda minha gratidão por tudo que aprendi com você nos últimos anos. Por toda compreensão, seriedade, comprometimento, profissionalismo, disposição, entusiasmo, paciência, boa vontade, por me receber com o coração aberto e me auxiliar em momentos difíceis, pela amizade, serei eternamente grata.

Ao meu orientador Marcelo Embiruçu, por todos os ensinamentos e todo o auxílio, sem os quais não conseguiria compor esse trabalho.

A todos os meus amigos, os de longa data e os que fiz durante essa jornada.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A toda equipe do PEI.

Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

**MELHORIA DO CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE  
APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) PARA PETRÓLEO COM  
ABORDAGENS DE MODELAGEM TERMODINÂMICA SIMPLES**

Tamiris Santos Rocha

Orientadores (as): Profa. Gloria Meyberg Nunes Costa

Prof. Marcelo Embiruçu

Petróleos em reservatórios contendo compostos parafínicos pesados podem precipitar com a diminuição da temperatura, formando uma fase sólida parafínica. Essa precipitação parafínica é um grande problema para a indústria petrolífera, que pode atingir toda a cadeia produtiva do petróleo. A parafina pode se depositar como uma camada sólida dentro das tubulações, e com o transporte contínuo esta camada poderá vir a obstruir completamente o oleoduto, quando não removida mecanicamente. Parte dessa parafina sólida formada pode não se depositar nas paredes das tubulações, tornando-se partículas sólidas em meio à fase líquida, como suspensão. Essas partículas quando transportadas em forma suspensa acarretam um aumento da viscosidade aparente do petróleo, afetando a fluidez. Um desafio encontrado na indústria petrolífera é impedir a formação desse material sólido indesejado, e ao mesmo tempo reduzir os custos com métodos como tratamento térmico e utilização de inibidores químicos, por exemplo, que são utilizados para evitar a precipitação de parafinas. Para a realização desta tarefa, faz-se necessário prever as condições em que a precipitação pode ocorrer, em função de pressão, temperatura e composição. Apesar de todos os esforços de pesquisa já realizados, não se pode afirmar que existe um modelo ou método consagrado para a previsão da precipitação de parafinas em petróleo. Muitos dos modelos propostos foram utilizados nos cálculos da precipitação de óleos sintéticos, o que não atende plenamente o real interesse industrial para a previsão do início da precipitação de parafinas em petróleo. O objetivo principal deste trabalho é propor um modelo simples e de fácil aplicabilidade para a predição da precipitação de parafinas em petróleo através da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC). Nesse contexto essa dissertação propõe novos métodos para a obtenção da TIAC de forma simples, necessitando de poucos dados de entrada e sem a necessidade de cálculos complexos. Através dos métodos propostos é possível estimar a TIAC a partir dos dados de frações molares e pesos moleculares das frações mais leves. Esses métodos foram testados com dados experimentais diversos, obtendo bons resultados a despeito da sua simplicidade.

**Palavras-chave:** Modelagem; TIAC; Petróleo; Termodinâmica.

Abstract of the Master Thesis presented to PEI/UFBA as part of the requirements needed to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.).

**IMPROVED PETROLEUM WAX APPEARANCE TEMPERATURE (WAT)  
CALCULATIONS WITH SIMPLE THERMODYNAMIC MODELING  
APPROACHES**

Tamiris Santos Rocha

Advisor(s): Prof. Gloria Meyberg Nunes Costa  
Prof. Marcelo Embiruçu

Oil reservoirs containing heavy paraffinic compounds can precipitate with decreasing temperature, forming a solid phase called wax. This wax precipitation is a problem for the oil industry, affecting all oil production steps. The wax may be deposited as a solid layer on pipes, and this layer may completely block the pipeline when not mechanically removed. Part of this solid precipitated, when not deposited, becomes solid particles through the liquid phase such as a slurry. These suspended particles increase the apparent viscosity of oil, affecting the flow. A challenge to the petroleum industry is to prevent the formation of this undesired solid and at the same time to reduce the costs with methods such as heat treatment and use of chemical inhibitors, for example, which are used to prevent the precipitation of wax. Therefore, it is necessary to specify the conditions under which precipitation can occur as a function of pressure, temperature and oil composition. Despite all the research efforts already made, there is not an ideal model or method for predicting oil wax precipitation. Many of the proposed models were used to estimate the precipitation of synthetic oils, which does not solve the real industry problem for predicting oil wax precipitation. The main objective of this work is to propose a simple and easily applied model to the prediction of wax precipitation in oil through the calculation of Wax Appearance Temperature (WAT). In this context this work proposes new simple methods for obtaining WAT, requiring few input data and without the need for complex calculations. Through the proposed methods the WAT can be estimated from data of molar fractions and molecular weights of the lighter fractions. These methods have been tested with several experimental data, obtaining good results despite its simplicity.

**Keywords:** Modeling; WAT; Petroleum; Thermodynamics.

# ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela II.1. Resumo comparativo dos modelos para predição de TIAC e precipitação de parafinas em petróleo.....	24
Tabela IV.1. Comparação entre os métodos A, B1 e B2 .....	63
Tabela IV.2. Características dos óleos usados na comparação entre os métodos A, B1 e B2 .....	64
Tabela IV.3. Comparação entre os resultados experimental e dos métodos A, B1 e B2.....	66
Tabela IV 4. Comparação entre método de Won (1986) e os métodos A, B1 e B2.....	67
Tabela V.1. Comparação entre o modelo proposto e o modelo original de Won (1986).....	72
Tabela V.2. Comparação entre valores experimentais e calculados da TIAC.....	88
Tabela V.3. Comparação entre método de Won (1986) e os métodos A, B1 e B2.....	92

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura III.1. Diagrama pressão-temperatura da precipitação de parafinas [adaptada de Leontaritis (1996)].....	38
FIGURA III.2. Processo de fusão a uma temperatura $T$ [adaptada de Pedersen <i>et al.</i> (2006)].....	41
Figura V.1. Gráficos do erro percentual da TIAC <i>versus</i> número de átomos de carbono de parafina na fase sólida.....	82
Figura V.2. Equilíbrio sólido-líquido considerado na modelagem.....	83
Figura V.3. Etapas para cálculo da TIAC.....	87
Figura V.4. Relação entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida (esquerda) e da fase sólida (direita) e a temperatura para as várias frações: óleo O1.....	91

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

PNA	-Parafinas, Naftênicos e Aromáticos
TIAC	-Temperatura Inicial de Aparecimento de cristais
SPHCT	- <i>Simplified Perturbed Hard Chain Theory</i> / teoria simplificada da cadeia rígida perturbada
SRK	-Soave-Redlich-Kwong
PR	-Peng-Robinson
LCVM	- <i>Linear Combination of Vidal and Michelsen mixing rules</i> / combinação linear das regras de mistura de Vidal e Michelsen
TBP	- <i>True Boliling Point</i> / ponto de ebulição verdadeiro

# LISTA DE SÍMBOLOS

---

$a_1$ e $a_2$	- constantes da Eq. III.27
$a_3$	- constante da Eq. III.28
$a_4$ e $a_5$	- constantes da Eq. III.29
$a_6$ e $a_7$	- constantes da Eq. III.30
$a_8$ e $a_9$	- constantes da Eq. V.26
$API$	- densidade em °API
$c_1, c_2, c_3$ e $c_4$	- constantes da Eq. III.31
$C_N$	- número de carbonos do pseudocomponente
$C_p$	- capacidade calorífica
$D$	- variável para estimativa da análise PNA, Eqs. V.21 e V.22
$d_1, d_2, d_3$ e $d_4$	- constantes da Eq. III.32
$d_{25}^L$	- densidade do líquido a 25 °C
$e_1, e_2, e_3$ e $e_4$	- constantes da Eq. III.33
$E$ e $F$	- constantes da Eq. V.16
$f$	- fugacidade
$G$	- energia livre de Gibbs
$K$	- valor de caracterização de Watson
$I$	- fator de caracterização
$m$	- constantes das Eqs. III.33, III.34 e III.35
$MW$	- peso molecular
$n$	- índice de refração
$R$	- constante universal dos Gases
$SG$	- peso específico
$T$	- temperatura
$P$	- pressão
$v$	- volume molar
$w$	- variável do cálculo para estimativa da análise PNA, Eq. V.17
$x$	- fração molar

$X^P$	- porcentagem molar de parafinas
$X^N$	- porcentagem molar de naftênicos
$X^A$	- porcentagem molar de aromáticos
$Z_{RA}$	- parâmetro da equação para o cálculo do volume molar
$Z_b$	- parâmetro da equação para o cálculo do volume molar

# LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

---

$\alpha$	- variável utilizada no cálculo da entalpia de vaporização
$\beta$	- variável do cálculo para estimativa da análise PNA, Eq. V.18
$\delta$	- parâmetro de solubilidade
$\bar{\delta}$	- parâmetro de solubilidade médio
$\Delta H$	- entalpia
$\Delta S$	- entropia
$\Delta U$	- energia interna
$\gamma$	- coeficiente de atividade
$\rho$	- densidade
$\varphi$	- coeficiente de fugacidade
$\phi$	- fração volumétrica
$\omega$	- fator acêntrico

# LISTA DE SOBRESCRITOS

---

<i>L</i>	- fase líquida
<i>S</i>	- fase sólida
°	- componente puro
<i>f</i>	- fusão
<i>vap</i>	- vaporização
<i>res</i>	- residual
<i>P</i>	- parafina
<i>N</i>	- naftênico
<i>A</i>	- aromático

# LISTA DE SUBSCRITOS

---

<i>b</i>	- de ebulição
<i>c</i>	- crítico
<i>cal</i>	-calculado
<i>exp</i>	-experimental
<i>i</i>	- propriedade referente ao componente <i>i</i>
<i>r</i>	- reduzida
<i>ref</i>	- propriedade no estado de referência

# SUMÁRIO

---

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
RESUMO .....	1
I.1 IMPORTÂNCIA E RELEVÂNCIA .....	2
I.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	2
I.3 OBJETIVO GERAL .....	3
I.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
I.5 METODOLOGIA .....	4
I.6 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	5
I.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	6
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA .....	7
RESUMO .....	7
II.1 INTRODUÇÃO .....	8
II.2 MODELAGEM DA FASE LÍQUIDA UTILIZANDO COEFICIENTES DE ATIVIDADE .....	9
II.3 MODELAGEM DA FASE LÍQUIDA CONSIDERANDO-A COMO SENDO SOLUÇÃO IDEAL .....	13
II.4 MODELAGEM DA FASE LÍQUIDA UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO .....	14
II.5 OBTENÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÃO COM MODELOS PROPOSTOS ANTERIORMENTE .....	21
II.6 OUTRAS ABORDAGENS .....	22
II.7 RESUMO COMPARATIVO DOS MODELOS .....	23
II.8 CONCLUSÕES .....	30
II.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	31
CAPÍTULO III - FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA .....	37
RESUMO .....	37
III. 1 INTRODUÇÃO.....	38
III.2 RELAÇÃO ENTRE FUGACIDADE E PROPRIEDADES DE FUSÃO PARA UM COMPONENTE PURO .....	40
III.3 EQUÍLÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO MULTICOMPONENTE.....	44
III.4 COEFICIENTE DE ATIVIDADE - TEORIA DA SOLUÇÃO REGULAR .....	45

III.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO – METODO DE PEDERSEN <i>ET AL.</i> (1989).	47
III.6 CONCLUSÕES .....	51
III.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
CAPÍTULO IV - CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) COM UM MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE.	55
RESUMO .....	55
IV.1 INTRODUÇÃO .....	56
IV.2 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	58
IV.2.1 Critério e equação de equilíbrio termodinâmico .....	58
IV.2.2 Critério de desigualdade para cálculo da TIAC e cálculo dos volumes molares	59
IV.2.3 Cálculo dos parâmetros de solubilidade, entalpias de vaporização e fusão e temperatura de fusão.....	60
IV.2.4 Caracterização das frações pesadas do petróleo.....	61
IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
IV.4 COMPARAÇÃO COM O MÉTODO DE WON (1986) .....	66
IV.5 CONCLUSÕES.....	67
IV.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
CAPÍTULO V - MÉTODO DE PREDIÇÃO DA TIAC COM CÁLCULO PARA ESTIMATIVA DE ANÁLISE PNA .....	70
RESUMO .....	70
V.1 INTRODUÇÃO.....	71
V.2 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	73
V.2.1 Critério e equação de equilíbrio termodinâmico .....	73
V.2.2 Cálculo dos volumes molares .....	74
V.2.3 Cálculo dos parâmetros de solubilidade, entalpias de vaporização e fusão e temperatura de fusão.....	75
V.2.4 Estimativa da distribuição PNA das frações de petróleo.....	76
V.2.5 Caracterização das frações pesadas do petróleo .....	78
V.2.6 Cálculo das propriedades (peso específico, densidade API, temperatura e pressão críticas e fator acêntrico) das frações de petróleo com análise PNA.....	79
V.2.7 Determinação das frações parafínicas na fase sólida.....	81
V.2.8 Cálculo dos parâmetros de solubilidade para a fase líquida como solução não ideal .....	83
V.2.9 Resumo das etapas de cálculo e seu algoritmo.....	85

V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
V.4 COMPARAÇÃO COM O MÉTODO DE WON (1986) .....	92
V.5 CONCLUSÕES .....	93
V.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
RESUMO .....	96
VI.1. CONCLUSÕES FINAIS .....	97
VI.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	98
APÊNDICE A - GRÁFICOS PARA OBTENÇÃO DA TIAC.....	99
APÊNDICE B - GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO DA FASE SÓLIDA PARAFÍNICA <i>VERSUS</i> ERRO NO CÁLCULO DA TIAC .....	102

# CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

---

## **Resumo**

Esse capítulo tem como objetivo fornecer um resumo do que será apresentado na dissertação, bem como argumentar sobre a importância do problema da precipitação de parafinas em petróleo, trazendo a relevância e motivação que levaram à escolha do tema investigado. Nesse capítulo constam também os objetivos, a metodologia empregada e a estrutura em que foi organizada a dissertação.

## **I.1 Importância e relevância**

Grande parte do petróleo em reservatórios contém compostos parafínicos pesados que podem precipitar quando ocorre redução da temperatura, formando uma fase sólida parafínica. A deposição de parafinas é um grande problema para a indústria petrolífera. Esse problema atinge toda a cadeia produtiva do petróleo, sendo comum durante as etapas de produção, movimentação e tratamento. A parafina pode ser depositada como uma camada sólida dentro das tubulações, e com o transporte contínuo ela irá se acumular e progressivamente obstruir completamente o oleoduto, se não for removida mecanicamente. Além disso, operações de manutenção podem acarretar frequentes interrupções de produção. Nem toda a parafina formada irá se depositar na parede, pois parte dela irá precipitar como partículas sólidas em meio à fase líquida do óleo e será transportada em forma suspensa. Essas partículas em suspensão levam a um aumento na viscosidade aparente do óleo, afetando as propriedades do escoamento. Na indústria petrolífera métodos como tratamento térmico e uso de inibidores químicos, por exemplo, são utilizados para evitar a precipitação de parafinas, mas esses métodos causam um aumento nos custos operacionais.

Para avaliar o risco de deposição de parafinas é essencial ser capaz de prever as condições de seu aparecimento. A detecção da precipitação de parafinas em petróleo é normalmente efetuada através da determinação da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais). A TIAC é um parâmetro importante para se avaliar se haverá ou não a precipitação de parafinas. Assim, um modelo capaz de prever a TIAC pode ser utilizado como ferramenta fundamental na previsão da formação dessa fase sólida.

## **I.2 Motivação e justificativa**

Vários pesquisadores desenvolveram modelos visando à previsão da precipitação de parafinas em petróleo através da TIAC. Ainda assim, não é possível afirmar que exista um modelo ou método consagrado para a determinação da TIAC.

Muitos dos modelos propostos utilizaram misturas sintéticas como base e fonte de dados para teste e validação. Embora tais desenvolvimentos tenham a sua contribuição, a busca da indústria petrolífera é por um modelo que apresente qualidade e aplicabilidade para o petróleo natural, pois esse é o fluido que é transportado e no qual ocorre a precipitação indesejada. Ou seja, é necessário testar os modelos desenvolvidos com dados experimentais de óleos reais. Além disso, é importante também que o modelo seja validado com variados dados experimentais de petróleos de diferentes localizações geográficas, pois petróleos de diferentes lugares apresentam características diferentes, e assim um modelo pode prever adequadamente a precipitação para um tipo de petróleo e apresentar resultados ruins para outros tipos de petróleo. Outra lacuna observada na literatura é o fato de que alguns dos modelos propostos disponíveis utilizam equações extensas e complicadas na sua abordagem, descrevem um quadro físico complexo ou ainda necessitam de dados de muito difícil obtenção para sua aplicação, por exemplo uma análise composicional experimental. Este tipo de análise é algo difícil e dispendioso em uma mistura complexa como o petróleo, e por esta razão um elemento essencial a ser considerado na avaliação de um bom modelo de predição da precipitação de parafinas (através da TIAC) é que ele forneça bons resultados sem a necessidade de dados composicionais minuciosos.

Portanto, diante do cenário atual nota-se que o problema da precipitação indesejada de parafinas ainda é uma questão não completamente resolvida na indústria petrolífera. Desta maneira, existe a necessidade de pesquisas na área, de modo a atender ao interesse industrial, através do desenvolvimento de modelos simples e eficazes para a predição da precipitação de parafinas, sendo o seu monitoramento através da TIAC uma alternativa viável e interessante.

### **I.3 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é pesquisar um modelo para predição da TIAC que utilize uma abordagem simples, de fácil aplicabilidade e principalmente que traga bons resultados quando testado para dados experimentais de petróleos encontrados em localizações geográficas variadas.

## I.4 Objetivos específicos

A partir do seu objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos para esse trabalho:

- Revisão dos modelos de precipitação de parafinas, monitorada através da TIAC, existentes na literatura;
- Avaliação dos modelos quanto a simplicidade e aplicabilidade, visando uma melhoria dos modelos mais representativos;
- Proposição de um modelo que não tenha a necessidade de utilização de muitos dados detalhados de composição como dados de entrada para a sua simulação.

## I.5 Metodologia

Primeiramente foram realizados uma revisão bibliográfica e um estudo da fundamentação termodinâmica para adquirir o conhecimento necessário para formulação de uma nova abordagem para a predição da precipitação de parafinas em petróleo.

Durante os estudos realizados foi possível notar que a qualidade da predição está intimamente ligada à qualidade da caracterização do petróleo estimada através dos métodos de caracterização. Por isso primeiramente buscou-se uma melhor forma de realizar o cálculo da caracterização do resíduo do petróleo, o que é um diferencial importante dos modelos propostos neste trabalho. Neste desenvolvimento foi proposto um modelo em que se realizam os cálculos para a estimativa das quantidades de parafinas, naftênicos e aromáticos presentes em cada fração do óleo, ou seja, uma caracterização da chamada análise PNA (Parafinas, Naftênicos e Aromáticos).

Depois dos estudos, procurou-se, dentre os existentes, um modelo que tivesse uma abordagem de simples aplicabilidade e fácil entendimento, visto que o objetivo desse trabalho é conciliar a obtenção de bons resultados com uma abordagem simples. O modelo de Won (1986) foi escolhido para servir como base para modificações e simplificações na busca da nova abordagem de predição da precipitação de parafinas. O

objetivo dos trabalhos foi, portanto, a predição da precipitação de parafinas em petróleo através da TIAC, sem a necessidade de muitos parâmetros de entrada.

## **I.6 Estrutura da dissertação**

Essa dissertação é composta de mais cinco capítulos, além desse primeiro capítulo introdutório e de dois apêndices.

O capítulo II contém uma revisão bibliográfica dos principais modelos de precipitação já propostos na literatura. Os modelos foram classificados em grupos, de acordo com a abordagem utilizada na modelagem. O capítulo apresenta também um resumo comparativo entre os modelos, onde são apresentadas as principais características de cada abordagem de modelagem proposta na literatura.

O capítulo III apresenta a fundamentação termodinâmica necessária para a compreensão da modelagem da precipitação de parafinas. Nesse capítulo é descrita em detalhe a obtenção da equação de equilíbrio relativa ao problema em questão. Conceitos e propriedades utilizados nesse trabalho são apresentados, bem como relações entre as propriedades que são utilizadas em capítulos posteriores. O capítulo apresenta também uma descrição sobre caracterização do resíduo do petróleo, que é uma etapa de suma importância na modelagem da precipitação de parafinas.

O capítulo IV apresenta o primeiro modelo proposto nesse trabalho, que tem como ponto de partida a equação de equilíbrio apresentada no modelo de Won (1986), utilizando também a solução regular para obtenção do coeficiente de atividade e onde são assumidas algumas simplificações, como as considerações de fase sólida ideal e de sólido puro. A proposta conta também com uma forma de realizar a caracterização do resíduo do petróleo diferente daquela utilizada por Won (1986). Outra modificação foi a consideração de volume molar, entalpia de vaporização e parâmetro de solubilidade como funções da temperatura. Foi possível concluir que, a despeito de ser uma modelagem bastante simples, os resultados obtidos foram bons.

O capítulo V consta de outro modelo aqui proposto, tendo como base a equação de equilíbrio apresentada no modelo de Won (1986). Nessa segunda modelagem, além da consideração de volume molar, entalpia de vaporização e parâmetro de solubilidade como funções da temperatura, foi realizado o cálculo da estimativa da quantidade de

parafinas, naftênicos e aromáticos presentes em cada fração do petróleo, logo uma caracterização mais minuciosa é estimada. Como resultado é possível estimar, além da TIAC, a composição das fases em equilíbrio. A fase sólida foi considerada como sendo formada por frações de parafina mais pesadas. Foi possível concluir que os resultados obtidos através desse método foram bons, obtendo um erro médio de 2.7% da TIAC calculada em relação à TIAC experimental.

O capítulo VI apresenta as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros, o apêndice A apresenta os gráficos de obtenção da TIAC do modelo proposto no capítulo IV, e o apêndice B apresenta os gráficos de erro da TIAC em função do número de carbono mais pesado na fase sólida, utilizados no capítulo V.

## **I.7 Referências bibliográficas**

Won, K. W. Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 265-279, 1986.

# CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA

---

## **Resumo**

Como foi visto no capítulo anterior, que apresentou a estrutura da dissertação, o presente capítulo traz uma revisão bibliográfica contendo um breve resumo dos principais modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas já propostos na literatura. Para melhor visualização dos trabalhos, os modelos estudados foram classificados em grupos, de acordo com a abordagem utilizada na modelagem da fase líquida. O capítulo apresenta também um resumo comparativo entre os modelos em forma de tabela, onde são apresentadas as principais características de cada uma das abordagens apresentadas.

## II.1 Introdução

Problemas relacionados a precipitação e cristalização de parafinas durante a produção, o transporte e o processamento de óleo cru ocasionam grandes problemas nestes processos. Os cristais de parafina podem se depositar no interior das tubulações, formando uma camada sólida que diminui o diâmetro interno e podendo até obstruir inteiramente a tubulação, quando não são removidos mecanicamente. Tratamentos térmicos, mecânicos e com inibidores químicos são algumas técnicas utilizadas para evitar esse problema. Por outro lado, os gastos com essas medidas podem ser consideravelmente menores se for possível prever a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) e a quantidade de parafina que irá precipitar, e a procura por um modelo para essa previsão tem alimentado a pesquisa nesse ramo nos últimos anos, pois é necessário prever adequadamente as condições termodinâmicas em que a parafina pode precipitar, como função da pressão, da temperatura e da composição (Escobar-Remolina, 2006). O objetivo desse capítulo é realizar uma revisão crítica que sintetize as peculiaridades dos principais modelos propostos na literatura, mas sem fornecer detalhes do desenvolvimento de cada modelo ou apresentar as equações utilizadas em cada um deles, pois essas equações podem ser encontradas nos artigos originais.

Os modelos para predição da TIAC têm como ponto de partida o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e sólida, utilizando o critério da isofugacidade. Este critério determina que a fugacidade de cada componente deve ser a mesma para todas as fases em equilíbrio. Na literatura são encontradas diferentes abordagens para descrever a fugacidade do componente na fase líquida e na fase sólida. Modelos como os de Won (1986), Hansen *et al.* (1988) e Pedersen *et al.* (1991), por exemplo, utilizam a abordagem de coeficiente de atividade para modelar a fase líquida, já Erickson *et al.* (1993) e Coutinho e Daridon (2001) utilizam a consideração da idealidade em seus modelos. Os modelos existentes podem ser classificados de acordo com diferentes critérios, por exemplo a partir das abordagens escolhidas na descrição das fases. Aqui os modelos foram classificados de acordo com a modelagem da fase líquida, pelo fato desse critério apresentar uma grande variedade de modelos, além de ser uma classificação objetiva e de fácil visualização. Desta forma, os modelos foram divididos nos seguintes grupos, e a descrição dos modelos revisados é apresentada nas seções seguintes:

- modelagem da fase líquida pela descrição de coeficientes de atividade;
- modelagem da fase líquida considerando-a como sendo solução ideal;
- modelagem da fase líquida utilizando equações de estado;
- outras abordagens - modelos que não se inserem em nenhuma das outras três classificações anteriores, como, por exemplo, correlações empíricas.

## II.2 Modelagem da fase líquida utilizando coeficientes de atividade

Muitos dos modelos propostos na literatura utilizaram a abordagem do coeficiente de atividade na busca de descrever o comportamento da fase líquida para a modelagem da TIAC. Apesar de utilizarem a abordagem de coeficiente de atividade para a fase líquida, esses modelos podem ser bastante diferentes entre si em suas estruturas, e também nem sempre apresentam a mesma qualidade de resultados. Diferentes formas de se calcular o coeficiente de atividade são propostas e também abordagens diferentes para se modelar a fase sólida, assim como simplificações diferenciadas são assumidas por cada autor. Tais diferenças resultam em modelos com diferentes graus de sucesso, apesar de todos utilizarem a abordagem de coeficiente de atividade para a fase líquida.

Won (1986) utilizou a teoria da solução regular (Prausnitz *et al.*, 1986) modificada para descrever o equilíbrio sólido-líquido na precipitação de parafinas. Nessa abordagem os coeficientes de atividade são obtidos a partir dos parâmetros de solubilidade, tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida, que é considerada como uma solução homogênea. O autor usou ainda uma equação de estado para modelar a fase vapor no cálculo do equilíbrio sólido-líquido-vapor.

O modelo de Won (1986) serviu como fonte de inspiração para vários autores, seja para a criação de outros modelos ou para tentar aperfeiçoá-lo, buscando melhorar seus resultados, pois esse modelo pode ser considerado um método de simples compreensão e de fácil aplicabilidade. Hansen *et al.* (1988), por exemplo, utilizaram o modelo sugerido por Won (1986) para o cálculo da TIAC. Ao comparar com dados experimentais de 17 óleos, eles observaram que os valores de TIAC calculados a partir desse modelo eram muito maiores do que os obtidos experimentalmente. Os autores notaram assim que o

modelo de Won (1986) poderia ser mais trabalhado, ou modificado, na busca de se obter melhores resultados para a TIAC. Hansen *et al.* (1988) notaram que os valores dos coeficientes de atividade obtidos com o modelo de Won (1986) eram muito próximos da unidade, o que os levou a acreditar que melhores resultados seriam obtidos se o modelo de coeficiente de atividade fornecesse resultados que não fossem próximos de um. Um coeficiente de atividade igual à unidade significa idealidade, então os resultados de Won (1986) estavam próximos à consideração de solução ideal, o que seria uma abordagem simplificadora. Os autores propuseram então um novo modelo para descrever a precipitação de parafina, utilizando a teoria da solução polimérica multicomponente de Flory (Flory, 1953) para descrever a não idealidade da fase líquida. A fase sólida é considerada ideal no equilíbrio sólido-líquido. O próprio Won (1989) modificou o seu modelo apresentado anteriormente (Won, 1986) usando uma abordagem que combina a teoria da solução regular modificada com a equação de Flory-Huggins para calcular o coeficiente de atividade da fase líquida. Nesse novo modelo a fase parafínica é considerada como uma mistura homogênea amorfa que não sofre transição de fase sólida de segunda ordem ou de ordem superior. Won (1989) analisou a influência da inclusão do termo de calor específico no cálculo da solubilidade das parafinas utilizando somente alguns sistemas binários. Já para sistemas constituídos por óleos, que é o objetivo principal da modelagem da precipitação de parafinas, não foram mostrados resultados para a influência deste termo na quantidade de parafina precipitada. Além disso, não é proposta uma fórmula para o cálculo da diferença entre os calores específicos do sólido e do líquido. Pedersen *et al.* (1991) testaram os modelos de Won (1986) e de Hansen *et al.* (1988) para o cálculo da TIAC e da quantidade de parafina precipitada, comparando os resultados com dados experimentais de óleos do Mar do Norte. Os autores observaram que os modelos superestimaram tanto a TIAC quanto a quantidade de parafina precipitada em temperaturas abaixo da TIAC. Esses autores observaram ainda que o modelo de Hansen *et al.* (1988) tem uma aplicação mais complicada do que o modelo de Won (1986). Como os resultados obtidos através do modelo de Hansen *et al.* (1988) não se mostraram qualitativamente superiores aos de Won (1986), Pedersen *et al.* (1991) utilizaram o mesmo conceito de Won (1986) para a construção de um novo modelo, ou seja, utilizaram a teoria da solução regular. Eles apresentaram modificações nas fórmulas utilizadas para calcular os parâmetros de solubilidade das fases líquida e sólida e a entalpia de fusão. A diferença entre os calores específicos da fase líquida e da fase sólida, desprezada nos trabalhos anteriores, foi levada em consideração nesse trabalho e calculada em função do peso

molecular e da temperatura. Pedersen *et al.* (1991) consideraram que, para pseudocomponentes com o mesmo número de carbonos, os valores dos parâmetros de solubilidade dos compostos naftênicos e aromáticos eram 20% superiores aos dos compostos parafínicos, e as entalpias de fusão 50% inferiores. Já que os autores consideraram diferença nos valores das propriedades entre naftênicos/aromáticos e parafinas foi necessário estimar a análise PNA (Parafinas, Naftênicos e Aromáticos) dos óleos. O modelo foi testado com dados experimentais de 17 óleos, apresentando um desvio médio absoluto de 10 °C, mas para 4 desses óleos o desvio da TIAC calculada foi mais elevado (a TIAC foi subestimada).

Coutinho e Stenby (1996) aplicaram modelos de composição local em sistemas multicomponente de hidrocarbonetos contendo n-alcanos de cadeia longa como solutos. A equação de Flory (Flory, 1970), com adição de um termo residual UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1977) (para prever interações entre componentes saturados e insaturados), foi utilizada para encontrar os coeficientes de atividade, descrevendo assim a não idealidade da fase líquida. O modelo considera que várias fases sólidas são formadas: ortorrômbica (mais importante); monoclinica; e triclinica. Mesmo quando existem várias fases sólidas ortorrômbicas o modelo assume uma única fase ortorrômbica. Neste caso a fase sólida é modelada por uma versão preditiva da equação de Wilson (Coutinho, 1995), onde frações molares locais são empregadas em substituição às frações volumétricas locais. Em decorrência da sua importância menor, as fases monoclinica e triclinica não foram objeto de estudo teórico nem experimental. O modelo preditivo de Wilson (Coutinho, 1995) foi aplicado em sistemas ternários formados por dois alcanos pesados em uma solução de um componente de baixo peso molecular. Coutinho (1998) propõe um modelo que utiliza uma versão preditiva do modelo UNIQUAC (Abrams *et al.*, 1975) para descrever a não idealidade da fase sólida parafínica em misturas de hidrocarbonetos. A fase líquida foi descrita através da equação de Flory com adição de um termo residual UNIFAC, assim como no trabalho anterior (Coutinho *et al.*, 1996). O modelo proposto é utilizado no cálculo do equilíbrio sólido-sólido-líquido. A principal vantagem dessa nova abordagem consiste no fato de que o modelo consegue prever a separação da fase sólida, lidando bem com múltiplas fases sólidas que formam uma mistura parafínica. Para os sistemas testados no trabalho, o maior número de fases encontradas foi três (duas sólidas e uma líquida). O autor acredita que em sistemas mais complexos o modelo poderá prever a formação de mais fases em equilíbrio, e sinaliza que o modelo precisa de testes mais amplos com dados experimentais para encontrar suas limitações e deficiências.

Chen e Zhao (2006) propuseram um modelo termodinâmico para o cálculo da TIAC e da quantidade de parafina precipitada. No modelo proposto os autores consideraram a transição sólido-sólido. Foram propostas correlações para o cálculo da entalpia e da temperatura de transição sólido-sólido em função do número de carbonos. Os coeficientes de atividade, das fases líquidas e sólidas, foram calculados a partir da teoria da solução regular (Prausnitz *et al.*, 1986). Os autores utilizaram correlações para o cálculo dos parâmetros de solubilidade em função da massa molecular, com correlações distintas para parafinas, naftênicos e aromáticos. As temperaturas de fusão para as n-parafinas foram calculadas a partir da equação proposta por Won (1986). As entalpias de fusão das n-parafinas foram calculadas por correlações sugeridas pelos autores, onde equações diferentes foram propostas para as parafinas com número par e ímpar de carbono para os componentes com até 21 átomos de carbono. Para os componentes com 21 átomos de carbono ou mais, mais duas correlações foram sugeridas, uma para os compostos com até 38 carbonos e outra para os mais pesados. Em todas as quatro correlações a entalpia de fusão é função do peso molecular e da temperatura de fusão. Outras correlações foram propostas para o cálculo das temperaturas e entalpias de fusão dos naftênicos e aromáticos. Para a validação do modelo foram utilizados dados de três óleos, e os resultados obtidos a partir do modelo foram comparados com os dados experimentais e apresentaram uma boa concordância.

Behbahani (2014) publicou um trabalho onde realizou um estudo comparativo entre os principais modelos que utilizam a abordagem dos coeficientes de atividade para a previsão da precipitação de parafinas. A modelagem da precipitação de parafinas foi avaliada utilizando tanto a abordagem de solução sólida quanto a de fase multi-sólida. Foram testados os modelos da teoria da solução regular, UNIFAC, UNIQUAC, Wilson e de solução ideal para a predição de fases sólida e líquida. Para a aplicação da teoria da solução regular foram utilizadas as mesmas simplificações assumidas por Won (1986) e os parâmetros de solubilidade foram calculados em função do número de carbonos, pela correlação sugerida por Pedersen *et al.* (1991). Para a aplicação do modelo UNIFAC foi assumido que a misturas continham somente n-alcanos. Os maiores desvios em relação aos valores experimentais de TIAC foram encontrados quando o modelo de Wilson foi utilizado para modelar a fase líquida. Os resultados com o menor desvio em relação aos dados experimentais de TIAC foram encontrados combinando o modelo UNIQUAC (para a fase sólida) com a teoria da solução regular (para a fase líquida).

### II.3 Modelagem da fase líquida considerando-a como sendo solução ideal

Erickson *et al.* (1993) propuseram um novo modelo termodinâmico para a precipitação de parafinas, tomando como base o modelo de Won (1986) e sugerindo algumas modificações. Os autores utilizaram dados experimentais de sistemas binários constituídos de parafina sólida/ solvente, demonstrando que a apresentação dos dados sugeria natureza ideal. Também observaram que a temperatura de fusão da parafina tinha uma maior influência na solubilidade do que o próprio solvente, considerando assim que o coeficiente de atividade apresenta um pequeno efeito no cálculo da predição da TIAC. Esses autores consideraram as fases sólida e líquida ideais, ou seja, os coeficientes de atividade de ambas as fases foram considerados iguais à unidade. Eles consideraram também que para a predição da TIAC há a necessidade de uma análise composicional detalhada, e propuseram fórmulas diferentes para o cálculo da temperatura de fusão das normal-parafinas e dos demais componentes. O modelo apresentado tem um único parâmetro a ser ajustado, que é uma constante inserida na equação que foi anteriormente apresentada por Won (1986) para calcular a entalpia de fusão. O modelo proposto foi validado com dados experimentais de óleos crus e condensados, obtendo bons resultados para a maioria dos casos.

Coutinho e Daridon (2001) propuseram um modelo termodinâmico para prever a precipitação de parafinas em petróleos a baixas pressões. No modelo proposto a fase líquida é considerada solução ideal. A fase sólida foi modelada pelo modelo UNIQUAC (Coutinho, 1998). Para a aplicação do modelo proposto é necessário a distribuição de n-parafinas no óleo. Essa distribuição pode ser estimada a partir de um decaimento exponencial sugerido no artigo desses autores. Para dois dos óleos testados o modelo subestimou a quantidade de parafina precipitada.

Ghanaei *et al.* (2007) propuseram um modelo para precipitação de parafinas a alta pressão. Eles utilizaram o modelo preditivo de Wilson para descrição da fase sólida e consideraram solução ideal para a fase líquida. Para estender essa abordagem para o equilíbrio a altas pressões, uma nova forma para o cálculo do termo de correção de Poyting foi proposta. Foi apresentada uma expressão relacionando a temperatura de fusão de um componente com o seu peso molecular e com a pressão. O modelo foi testado com dados experimentais de sistemas binários de hidrocarbonetos. Os testes mostraram um baixo desvio da temperatura calculada em relação à experimental para os sistemas binários

testados. Ghanaei *et al.* (2012) propuseram um modelo onde consideraram, além da transição sólido-líquido, o efeito da transição ordem-desordem no equilíbrio sólido-sólido dos alcanos. Os autores apresentaram um novo método de predição que utilizou novas correlações de capacidade calorífica para o líquido e de ordem-desordem para a fase sólida no cálculo da razão de fugacidade do equilíbrio sólido-líquido. Os resultados de uma análise de sensibilidade, realizada pelos autores, mostraram que os parâmetros mais efetivos na modelagem termodinâmica da formação de parafina são relacionados a variações de entalpia na mudança de fases. Além disso, uma nova versão modificada do UNIQUAC preditivo (Coutinho, 1998) foi desenvolvida para modelar a fase sólida. No novo modelo proposto, assim como nos testes e na análise de sensibilidade, a fase líquida foi considerada solução ideal. Foram realizados testes com dados experimentais de misturas sintéticas de n-alcanos, e os autores consideraram bons os resultados obtidos através da abordagem apresentada no seu trabalho. Ghanaei *et al.* (2014) utilizaram a equação de Clapeyron no intuito de estender a modelagem da precipitação de parafina para sistemas a altas pressões. Os autores afirmam que uma grande dificuldade na modelagem da precipitação a altas pressões é trabalhar com a integral da diferença entre os volumes molares dos componentes puros nas fases líquida e sólida, presente na expressão que relaciona as fugacidades. Para solucionar esse problema, eles escreveram a diferença entre os volumes em função de propriedades termofísicas, como pressão e temperatura de saturação e entalpias. Os autores utilizaram dados experimentais de pressão de saturação *versus* temperatura disponíveis para n-alcanos para obter correlações. Uma nova expressão para a relação entre as fugacidades no equilíbrio foi escrita. Para estimar a precipitação de parafinas, a nova expressão desenvolvida foi utilizada em conjunto com três modelos UNIQUAC modificados para a fase sólida e solução ideal para a fase líquida. O modelo foi testado com dados experimentais disponíveis na literatura de misturas sintéticas de n-alcanos. Uma versão recentemente modificada do UNIQUAC, e apresentada no trabalho, apresentou os melhores resultados nas comparações realizadas.

## **II.4 Modelagem da fase líquida utilizando equações de estado**

Brown *et al.* (1994), notando que a maioria dos modelos existentes não é apropriada para cálculos de equilíbrio de fases em óleos vivos a altas pressões, buscaram

propor uma técnica experimental e um modelo capaz de representar o efeito dos produtos leves e de altas pressões na formação de parafina. Os autores afirmam que um modelo apropriado para prever a precipitação de parafina a altas pressões deve levar em conta três efeitos: (1) os pontos de fusão das normais parafinas puras aumentam com o aumento da pressão, resultando no aumento da TIAC para os óleos sujeitos a pressões mais altas; (2) componentes leves (metano, etano, propano) são solventes mais pobres do que é previsto quando se considera soluções ideais; (3) a capacidade dos componentes leves de solubilizar a parafina aumenta com a pressão. Para se avaliar os efeitos da pressão sobre os pontos de fusão de n-parafinas, os autores utilizaram o efeito da pressão sobre a fugacidade de uma fase pura condensada (correção de Poynting). Os autores afirmam que os modelos simples, como os que utilizam solução ideal ou teoria da solução regular, não são capazes de representar com precisão o comportamento de óleos vivos a pressões elevadas, porém as equações de estado são adequadas para este fim. Por esta razão, eles utilizaram uma equação de estado para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido, e para isso o estado de referência para a fase sólida foi alterado para ficar coerente com o estado de referência utilizado para a equação de estado na fase líquida. Neste modelo a equação de estado SPHCT (*Simplified Perturbed Hard Chain Theory*, teoria simplificada da cadeia rígida perturbada), desenvolvida por Kim *et al.* (1986), foi escolhida para calcular os coeficientes de fugacidade do componente puro como líquido e do mesmo componente na fase líquida. O modelo foi testado e comparado com dados experimentais de equilíbrio líquido-sólido de sistemas binários compostos por n-parafinas em metano, etano e propano e dois óleos vivos. Os autores consideraram que os valores previstos a partir do modelo apresentaram concordância com os valores medidos experimentalmente, dentro das incertezas experimentais das medições.

Pedersen (1995) buscou descrever o equilíbrio sólido-líquido-vapor para sistemas onde há a formação da fase sólida parafínica. O autor utilizou a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972) para modelar as fases líquida e vapor, e considerou a fase sólida como ideal. O autor alega que uma possível falha dos modelos propostos anteriormente é a consideração implícita de que todo componente pode vir a formar a fase sólida. Pedersen (1995) considera que nem todos os componentes são potencialmente formadores da fase sólida. Ele propõe uma correlação para o cálculo da fração de cada pseudocomponente que é potencialmente formadora da fase sólida. Esse cálculo foi feito em função da fração molar total do pseudocomponente, do peso molecular e da sua densidade. Essa correlação também conta com parâmetros que foram estimados a partir de

dados experimentais, tendo sido utilizados dados de óleos que apresentam o valor da TIAC na faixa de 22 a 48 °C, razão pela qual o autor considerou que o modelo é aplicável para essa faixa de temperatura. O modelo foi utilizado com dados experimentais de óleos disponíveis na literatura e os resultados obtidos nos testes realizados foram considerados bons. Elsharkawy *et al.* (2000) utilizaram uma modificação do modelo de Pedersen (1995) para predição da TIAC e da quantidade de parafina precipitada, na qual as correlações utilizadas para o cálculo da temperatura de fusão e do volume molar foram modificadas. Os resultados obtidos com o modelo foram comparados com dados experimentais de oito óleos do Oriente Médio. Segundo os autores, os valores calculados concordaram com os experimentais para a maioria dos óleos.

Ungerer *et al.* (1995), buscando a previsão do comportamento de fases de petróleo a altas pressões, utilizaram 4 gases de síntese de composição conhecida para testar o modelo proposto que tem como base a equação de estado de Peng-Robinson (PR) (Peng e Robinson, 1976) para o cálculo dos equilíbrios de fases. Para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor duas versões da equação de estado foram testadas utilizando diferentes métodos de estimativa dos parâmetros binários, porém nenhum dessas abordagens foi capaz de descrever satisfatoriamente a curva de depósito de líquido. Para a fase sólida o modelo considera a influência da pressão e várias transições de fase sólida. O princípio do modelo proposto é obter a energia livre de Gibbs do sólido puro a partir da energia livre de Gibbs da fase líquida. Os autores afirmam ainda que um certo composto pode ser estável em várias estruturas cristalinas, dependendo das condições de pressão e temperatura. Assim, a determinação da energia livre de Gibbs de uma dada estrutura cristalina a partir do estado líquido deve levar em conta as estruturas cristalinas intermediárias que são estáveis entre a temperatura considerada e a temperatura de fusão. O modelo de cristalização proposto parece reproduzir bem os diagramas de fase dos fluidos sintéticos.

Lira-Galeana *et al.* (1996) propuseram um modelo considerando que a fase sólida era formada por componentes puros imiscíveis entre si, ou seja, uma fase parafínica multi-sólida. Foi utilizada a equação de estado PR na forma descrita por Robinson *et al.* (1985) para encontrar a fugacidade dos componentes na fase líquida. Os autores não consideraram que todos os componentes poderiam precipitar, e o modelo utilizou uma análise de estabilidade para determinar quantos e quais componentes precipitariam. A fugacidade dos componentes na fase sólida foi calculada como função da temperatura de fusão, da entalpia de fusão e da variação da capacidade calorífica do componente puro. As correlações para o cálculo dessas propriedades foram fornecidas pelos autores. Os resultados calculados a

partir do modelo proposto foram comparados com os dados experimentais para sistemas binários e petróleo (oito óleos). Os resultados obtidos com o modelo mostraram boa concordância com os dados experimentais para os sistemas testados. Pan *et al.* (1997) utilizaram uma modificação do modelo de fase multi-sólida (Lira-Galeana *et al.*, 1996) para prever o comportamento da precipitação de parafinas em petróleo. A principal modificação inserida no modelo foi a divisão dos pseudocomponentes em parafinas, naftênicos e aromáticos. Os autores também utilizaram correlações diferentes para o cálculo das propriedades críticas e de fusão. Assim como no modelo original, a equação de estado PR (Robinson *et al.*, 1985) é utilizada para encontrar a fugacidade dos componentes na fase líquida. Os autores calcularam a TIAC de três óleos a diferentes pressões e comparam os resultados com os dados experimentais. Eles também estudaram o efeito da pressão e da composição na TIAC e notaram que a TIAC tende a aumentar com o aumento da pressão. A partir do teste em um dos óleos, eles notaram ainda que a adição de componentes leves (como  $C_1$  e  $n-C_5$ ) pode reduzir a TIAC. Vafaie-Sefti *et al.* (2000) propuseram uma modificação no modelo de fase multi-sólida de Lira-Galeana *et al.* (1996) para o cálculo da TIAC e da quantidade de parafina precipitada. Nesse trabalho, além das fases líquida e sólida, foi considerada também a fase vapor no equilíbrio. Foram avaliados os efeitos da pressão na precipitação de parafinas. A equação de Peng-Robinson (Robinson *et al.*, 1985) foi utilizada para a modelagem das fases líquida e vapor. Foram utilizados dados experimentais de sete óleos para validação do modelo. Os resultados mostraram uma boa concordância com os dados experimentais. Nazar *et al.* (2005) apresentaram uma modificação do modelo de fase multi-sólida proposto por Lira-Galeana (1996). A equação de estado PR foi utilizada para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor e a abordagem de fases multi-sólidas (componentes puros imiscíveis entre si) foi utilizada para o equilíbrio sólido-líquido. Os autores consideraram o efeito da entalpia de transição de fases nos cálculos de equilíbrio. Uma nova correlação foi proposta para estimar a entalpia de fusão dos n-alcenos e das iso-parafinas. Correlações foram propostas para calcular os coeficientes de interação binária (entre dois n-alcenos) para a equação de estado, como função do peso molecular. Para as interações (não n-alceno)/ (n-alceno) e (não n-alceno)/ (não n-alceno) os parâmetros de interação binária foram considerados iguais a zero. O modelo foi testado com misturas sintéticas de parafinas e com dados experimentais de três óleos obtidos em Pan *et al.* (1997). Os resultados de TIAC obtidos a partir desse modelo foram um pouco maiores do que os obtidos pelo modelo de Pan *et al.* (1997), e os autores consideraram que os resultados apresentaram boa concordância em relação aos valores

experimentais. Dalirsefat e Feyzi (2007) propuseram um modelo termodinâmico baseado na abordagem de fase multi-sólida para o cálculo da TIAC e parafina precipitada, onde a fase sólida é considerada como sendo formada por sólidos puros. No modelo proposto as fugacidades das fases líquida e vapor foram calculadas utilizando uma equação de estado PR modificada (Feyzi *et al.*, 1998). As fugacidades dos componentes sólidos puros foram calculadas indiretamente pela equação de estado, através da relação de fugacidade. Diferentemente do modelo de fase multi-sólida proposto por Lira-Galeana (1996), o modelo de Dalirsefat e Feyzi (2007) considera, além das fases líquida e sólida, também a fase vapor. O modelo foi testado com dados experimentais de três óleos leves e três misturas sintéticas para o cálculo da TIAC e da quantidade de parafina precipitada. Os resultados mostraram pequeno desvio em relação à TIAC para os sistemas testados, mas a quantidade de parafina precipitada foi subestimada pelo modelo.

Pauly *et al.* (2000) fizeram um trabalho na busca de prever o equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido em sistemas de hidrocarbonetos. O comportamento da fase líquida foi descrito por uma modificação do modelo LCVM (*Linear Combination of Vidal and Michelsen mixing rules*, combinação linear das regras de mistura de Vidal e Michelsen), que é uma combinação de uma equação de estado com um modelo de energia livre de Gibbs. O modelo utiliza o termo de correção de Poynting para levar em consideração os efeitos da pressão. A não idealidade da fase sólida foi representada pela equação de Wilson, utilizando o conceito preditivo de composição local. Foram apresentados diagramas de pressão *versus* temperatura onde os dados experimentais foram comparados aos calculados. Os modelos foram testados com sistemas binários, ternários e multicomponentes, apresentando uma boa representação para o equilíbrio sólido-líquido em todos os sistemas.

Zuo *et al.* (2001) utilizaram a equação de estado PR (Peng e Robinson, 1976) na busca de descrever o equilíbrio sólido-líquido-vapor na precipitação de parafinas, tendo como um grande diferencial no modelo a consideração da correção de Poynting. A fase sólida foi considerada solução ideal (coeficiente de atividade igual a 1). Para caracterizar o óleo os autores utilizaram o método de Pedersen *et al.* (1989) levemente modificado. Cada fração do óleo foi separada em duas partes, n-parafina e resíduo (iso-parafinas, cicloparafinas e aromáticos), e para cada parte foram considerados os mesmos fatores acêntricos, temperaturas críticas e pressões críticas, porém entalpias de fusão e temperaturas de fusão diferentes. Para entalpias e temperaturas de fusão da fração n-parafínica foram utilizadas as correlações sugeridas por Won (1986), e para as frações não

n- parafínicas ou resíduo foram utilizadas as correlações propostas por Pan *et al.* (1997). Para os casos em que a análise PNA estava disponível ela foi diretamente utilizada, e para os casos em que não havia esta disponibilidade os autores a estimaram. O modelo foi testado com dados de óleos e misturas sintéticas, obtendo boa concordância com os valores experimentais.

Coutinho *et al.* (2002) descreveram como o modelo anteriormente desenvolvido pelos autores (Coutinho *et al.*, 1996, 1998) pode ser utilizado junto com uma equação de estado cúbica para realizar cálculos de precipitação de parafinas em óleos. Foram avaliados tanto o valor da TIAC como da quantidade de parafina precipitada, sendo incluído o efeito da pressão nestes cálculos em óleo vivo. Para a descrição da fase sólida foram mantidos os modelos empregados anteriormente: Wilson e UNIQUAC. O modelo de Wilson trata a fase sólida como uma única solução sólida de n-parafina, e o UNIQUAC prevê um dado número de fases de soluções sólidas coexistentes. A fase líquida foi descrita com a equação de estado SRK para determinar o coeficiente de atividade dos componentes (Prausnitz *et al.*, 1986). A caracterização do óleo neste modelo é realizada em duas partes: uma constituída de n-parafinas e outra com todos os outros componentes, e o modelo necessita da distribuição das n-parafinas. O modelo foi testado com dados experimentais de óleos e a TIAC foi superestimada em alguns casos, mas na maioria das curvas de precipitação obtidas ele forneceu bons resultados.

Chen *et al.* (2007) propuseram um modelo para o equilíbrio sólido-líquido-vapor na precipitação de parafinas. Eles utilizaram a equação de estado de SRK modificada proposta por Wang e Gmehling (1999) para descrever as fases líquida e vapor. Para descrever a fase sólida os autores utilizaram o modelo UNIQUAC preditivo (Coutinho, 1998). Foram propostas correlações para o cálculo das entalpias e temperaturas de transição sólido-sólido, e essas propriedades foram calculadas em função do número de carbonos com uma equação polinomial de terceiro grau. Para o cálculo da entalpia de fusão das n-parafinas foram fornecidas correlações diferentes, de acordo com o número de carbonos. Foram utilizadas correlações diferentes para o cálculo da entalpia de fusão dos naftênicos e dos aromáticos, e em todos os casos ela foi calculada em função do peso molecular. O modelo foi testado com dados experimentais de três sistemas de óleos no cálculo da curva de precipitação, demonstrando bons resultados para os três sistemas testados. Não foram apresentados dados de TIAC calculadas a partir do modelo proposto.

Farayola *et al.* (2010) propuseram um modelo termodinâmico para predição da precipitação de parafina. No modelo proposto uma equação de estado de três parâmetros, a

equação de estado Patel-Teja (Teja e Patel, 1981), é utilizada para descrever a não idealidade da fase líquida, enquanto o modelo UNIQUAC (Coutinho *et al.*, 2001) é usado para descrever a não idealidade da fase sólida. Os autores fizeram as seguintes suposições na criação do modelo: i) o componente mais leve que pode ser encontrado na fase sólida é  $C_7$  (foi realizada uma análise de estabilidade para determinar quais os menores componentes que formariam a fase sólida); ii) os cristais de cera são ortorrômbicos; e iii) apenas parafinas de cadeia linear estão presentes na fase sólida. O modelo foi testado com dados experimentais de quatro óleos disponíveis na literatura e as TIAC calculadas para os quatro óleos mostraram valores próximos aos experimentais.

Oyekunle e Adeyanju (2011) propuseram um modelo onde utilizaram a equação de estado PR (Peng e Robinson, 1976), porém com uma função modificada para o parâmetro “a” para a fase líquida, e o modelo UNIQUAC para a fase sólida. Os coeficientes de interação binária entre (alcanos)/ (não alcanos) ou (não alcanos)/ (não alcanos) foram considerados iguais a zero. Os autores levaram em consideração o efeito da pressão e assumiram natureza cristalina para a fase sólida formada. A diferença de volume entre as fases líquida e sólida foi calculada por uma expressão linear em função do peso molecular. Uma função de distribuição Gama de dois parâmetros foi utilizada para estimar as frações molares na caracterização do resíduo. O modelo foi testado com dados experimentais de quatro óleos disponíveis na literatura (Pan *et al.*, 1997), tendo sido usada uma aproximação de decaimento exponencial para estimar a distribuição dos normais alcanos nos pseudocomponentes de 3 dos 4 óleos. O estudo do efeito da pressão realizado no trabalho evidenciou que a TIAC diminui com o aumento da pressão. Os resultados de predição obtidos foram considerados bons pelos autores.

Shariati e Derakhshan (2012) buscaram estudar a influência da injeção de metano em reservatórios de petróleo na TIAC. Eles utilizaram a equação de estado PR (Peng e Robinson, 1976) para descrever as fases líquida e vapor. Para a fase sólida foi utilizado um modelo modificado de fase parafínica multi-sólida. Os autores consideraram o fator de correção de Poynting, e para calcular o volume molar do líquido nessa correção eles utilizaram uma correlação de Rackett modificada por Spencer e Danner (1972). Uma correlação sugerida por Nichita *et al.* (1999) foi utilizada para o cálculo da densidade da fase sólida. O cálculo da diferença entre as capacidades caloríficas entre o sólido e o líquido foi realizado através da correlação sugerida por Pedersen *et al.* (1991). Um cálculo de *flash* (cálculo de separação de fases em duas ou mais correntes, a partir de uma corrente de alimentação) foi realizado para estimar a composição de equilíbrio após a injeção de

metano. Foi mostrado que a variação da composição devida à injeção de metano tem efeitos sobre a TIAC.

## **II.5 Obtenção de dados experimentais e comparação com modelos propostos anteriormente**

Pauly *et al.* (1998) utilizaram misturas sintéticas para estudar o equilíbrio sólido-líquido da precipitação de parafinas. As misturas foram resfriadas e separadas através de filtração isotérmica e posteriormente analisadas por cromatografia em fase gasosa. As análises apresentadas foram comparadas com valores calculados por vários modelos: solução ideal, Won (1986), Hansen *et al.* (1988), Pedersen *et al.* (1991), Ungerer *et al.* (1995) e Coutinho *et al.* (1996). Foram realizados testes com três misturas sintéticas e o modelo de Coutinho *et al.* (1996) obteve os melhores resultados em termos de curva de equilíbrio. Para o cálculo da TIAC o modelo de Ungerer *et al.* (1995) apresentou o menor desvio para duas das três misturas e o modelo de Coutinho *et al.* (1996) foi o melhor para a terceira mistura. Pauly *et al.* (2001) utilizaram uma mistura sintética de normais parafinas para obtenção de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de sistemas de hidrocarbonetos. As fases líquida e sólida na mistura parcialmente congelada foram separadas por filtração isobárica e isotérmica e analisadas por cromatografia gasosa. Os dados experimentais foram comparados a dados calculados através dos modelos desenvolvidos, que utilizaram duas abordagens diferentes para a fase sólida, a equação de Wilson (Coutinho *et al.*, 1996) e o modelo UNIQUAC (Coutinho *et al.*, 1998). As duas representações apresentaram bons resultados em comparação com os dados experimentais de equilíbrio do sistema sintético estudado. Pauly *et al.* (2004) utilizaram métodos experimentais de filtração e análise cromatográfica para obter dados de equilíbrio sólido-líquido de precipitação de parafinas. Os autores utilizaram cinco sistemas sintéticos de composição conhecida, utilizando o decano como solvente. Os dados experimentais obtidos foram comparados com valores calculados a partir dos modelos de Coutinho *et al.* (1996) e Pauly *et al.* (2000). Os resultados de quantidade de parafinas precipitadas calculados pelo modelo de Coutinho *et al.* (1996) apresentaram um desvio um pouco menor. Os autores concluíram que ambos os modelos testados levam a uma boa descrição

do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas testados. Milhet *et al.* (2005) utilizaram duas misturas binárias - tetradecano + hexadecano e tetradecano + pentadecano - para obtenção da TIAC a várias pressões, utilizando a técnica de microscopia polar. Os dados experimentais obtidos foram comparados com dados calculados a partir do modelo de Pauly *et al.* (2000), onde foi inserida uma modificação para que fosse possível levar em consideração as diferentes estruturas cristalinas visualizadas na microscopia. Os dados calculados obtiveram boa concordância com os experimentais.

## II.6 Outras abordagens

Nesta seção são explicitados trabalhos que não se inserem especificamente em nenhuma das classificações anteriores.

Moradi *et al.* (2013) utilizaram uma rede neural artificial para a predição da TIAC. Diferentes números de neurônios na camada oculta e diferentes algoritmos de treinamento foram examinados. Os resultados mostraram que um modelo com o algoritmo Levenberg-Marquard e 16 neurônios na camada oculta apresentaram o mínimo erro percentual médio obtendo um bom resultado. Monroy-Loperena (2013) propuseram um método iterativo para o cálculo do equilíbrio de fases multi-sólido-líquido na precipitação de parafinas. A modelagem termodinâmica foi baseada no modelo de Lira-Galeana (1996), com as fases sólidas sendo consideradas como sólidos puros imiscíveis entre si, e a fase líquida modelada através da equação de estado PR. Os autores utilizaram exemplos numéricos e concluíram que o método de iteração proposto possui excelentes características de convergência. Além disso, utilizaram procedimentos de solução para gerar envelopes de fases que envolvem mais do que duas fases, de uma maneira considerada eficiente.

Manshad *et al.* (2015) utilizaram um processo de regressão Gaussiana para estimar a precipitação de parafinas. Primeiramente um conjunto de dados empíricos foi obtido e pré-processado em termos de remoção de ruídos e atributos irrelevantes. Depois eles utilizaram um método para identificar quais as características mais preditivas para a precipitação de parafinas, e em seguida realizaram o processo de regressão Gaussiana. Os autores utilizaram dados de dois petróleos, que não foram utilizados na obtenção do modelo, para comparação do modelo com dados experimentais e consideraram os resultados bons.

## II.7 Resumo comparativo dos modelos

Nesta seção são destacados os elementos essenciais que caracterizam cada um dos modelos anteriormente discutidos. Na busca de uma visualização rápida e objetiva das principais diferenças entre os modelos, foi construída uma tabela (Tabela II.1) destacando os pontos mais relevantes de cada abordagem utilizada. Os modelos utilizados nas fases líquida e sólida, que são as diferenças primordiais entre as diferentes abordagens de modelagem propostas, mostram qual a modelagem utilizada para descrever a não idealidade no caso de consideração da não idealidade das fases, ou destaca a idealidade para aqueles autores que consideraram essa hipótese. O item “fase sólida” descreve como foi considerada a fase sólida para cada modelo, e ele foi considerado relevante porque existem diferentes abordagens para essa descrição: solução sólida homogênea; solução sólida heterogênea; sólidos puros imiscíveis. Como o objetivo principal da modelagem é prever a formação de parafinas no óleo, é de grande importância saber se o modelo já foi testado com dados experimentais de óleos ou somente com misturas sintéticas, por isso foi considerado também o item “teste do modelo”. Como existem modelos cuja ênfase é a predição da TIAC e outros enfatizam a estimativa da curva de precipitação, esses itens também foram incluídos na Tabela II.1. Por fim colocado também o item “observações”, que busca acrescentar alguma informação importante ou diferencial do modelo, não contemplada nos itens anteriores. Os artigos que não tratam de novas abordagens de modelos termodinâmicos para predição da precipitação de parafinas não foram incluídos na Tabela II.1.

Tabela II.1. Resumo comparativo dos modelos para predição de TIAC e precipitação de parafinas em petróleo

<b>Modelos Propostos</b>	<b>Modelo para fase líquida</b>	<b>Modelo para fase sólida</b>	<b>Fase sólida</b>	<b>Teste do modelo</b>	<b>Cálculo da TIAC</b>	<b>Cálculo da quantidade de parafina precipitada</b>	<b>Observações</b>
<b>Won (1986)*</b>	Teoria da solução regular modificada	Teoria da solução regular modificada	Única solução homogênea	Combustíveis sintéticos e óleo morto	Sim	Sim	Não foram explicitados valores calculados de TIAC.
<b>Hansen et al. (1988)*</b>	Teoria da solução polimérica multicomponente de Flory	Ideal	Solução sólida ideal	Óleo morto	Sim	Sim	-
<b>Won (1989)</b>	Equação de Flory-Huggins	Fase sólida ideal	Mistura homogênea amorfa	Combustíveis sintéticos e refinados	Sim	Sim	-
<b>Pedersen et al. 1(1991)</b>	Teoria da solução regular	Teoria da solução regular	Solução sólida não ideal	Óleo morto	Sim	Sim	-
<b>Erickson et al. (1993)*</b>	Solução ideal	Solução ideal	Mistura sólida heterogênea	Óleos e condensados	Sim	Sim	Apresenta equações para calcular parâmetros de componentes não n-parafina.
<b>Pedersen (1995)*</b>	Equação de estado SRK	Ideal	Solução sólida ideal	Óleo morto	Sim	Sim	Apresenta equação para estimar a fração de cada pseudocomponente que é potencialmente capaz de formar a fase cera.

<b>Modelos Propostos</b>	<b>Modelo para fase líquida</b>	<b>Modelo para fase sólida</b>	<b>Fase sólida</b>	<b>Teste do modelo</b>	<b>Cálculo da TIAC</b>	<b>Cálculo da quantidade de parafina precipitada</b>	<b>Observações</b>
<b>Ungerer <i>et al.</i> (1995)</b>	Equação de estado PR	Modelo de energia livre de Gibbs	Considera a transição de estruturas cristalinas na fase sólida	Quatro gases condensados sintéticos, de composição conhecida	Sim	Não	Considera o efeito da pressão. Calcula o diagrama de fases do equilíbrio para óleos sintéticos.
<b>Coutinho <i>et al.</i> (1996)</b>	Equação de Flory com adição de um termo UNIFAC	Ortorrômbica pela equação de Wilson modificada. Monoclínico e triclínico por um modelo de $G^E$	Várias fases sólidas (ortorrômbica, monoclínica e triclínica)	Sistema ternário: dois alcanos pesados em uma solução de baixo peso molecular	Sim	Sim	Em decorrência da sua menor importância, as fases monoclínica e triclínica não foram objeto de estudo teórico nem experimental.
<b>Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)</b>	Equação de estado PR	Abordagem de fase multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	Óleos e sistemas binários	Sim	Sim	Utilizaram uma análise de estabilidade para determinar quantos e quais componentes precipitariam.
<b>Pan <i>et al.</i> (1997)</b>	Equação de estado PR	Abordagem de fase multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	Óleos	Sim	Sim	Baseado no modelo de Lira-Galeana (1996), tendo como principal modificação a realização da análise PNA. Estudaram o efeito da pressão e da composição na TIAC.

<b>Modelos Propostos</b>	<b>Modelo para fase líquida</b>	<b>Modelo para fase sólida</b>	<b>Fase sólida</b>	<b>Teste do modelo</b>	<b>Cálculo da TIAC</b>	<b>Cálculo da quantidade de parafina precipitada</b>	<b>Observações</b>
<b>Coutinho (1998)</b>	Equação de Flory com adição de um termo UNIFAC	Versão preditiva do modelo UNIQUAC (P-UNIQUAC)	Múltiplas fases sólidas (equilíbrio sólido-sólido-líquido)	Misturas de n-alcenos em solventes aromáticos e alifáticos	Não apresenta explicitamente valores da TIAC calculada	Sim	Não mostrou uma fórmula explícita para o cálculo do $\Delta C_p$ , citou Broadhurst (1962).
<b>Pauly et al. (2000)</b>	Equação de estado e modelo de energia livre de Gibbs	Equação de Wilson	Solução sólida heterogênea	Misturas binárias, ternárias e multicomponentes	Sim	Não	Considera o efeito da pressão e a transição sólido-sólido.
<b>Vafaie-Sefti et al. (2000)</b>	Equação de estado PR	Abordagem de fase multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	Óleos	Sim	Sim	Considerou também a fase vapor em equilíbrio. Considerou os efeitos da pressão. Baseado em Lira-Galeana et al. (1996).
<b>Elsharkawy et al. (2000)*</b>	Equação de estado SRK	Ideal	Solução sólida ideal	Óleos	Sim	Sim	Baseado em Pedersen (1995) (modificação na forma de calcular o volume molar e a temperatura de fusão).
<b>Zuo et al. (2001)*</b>	Equação de estado PR	Ideal	Solução sólida ideal	Óleos e misturas sintéticas	Sim	Sim	Utilizou a correção de Poynting.
<b>Coutinho (2001)*</b>	Solução ideal	P-UNIQUAC	Cristais de estrutura ortorrômbica	Óleos a baixa pressão	Sim	Sim	-
<b>Coutinho (2002)*</b>	Equação de estado SRK	Equação de Wilson	Solução sólida de n-parafinas	Óleo vivo e óleo morto	Sim	Sim	-

<b>Modelos Propostos</b>	<b>Modelo para fase líquida</b>	<b>Modelo para fase sólida</b>	<b>Fase sólida</b>	<b>Teste do modelo</b>	<b>Cálculo da TIAC</b>	<b>Cálculo da quantidade de parafina precipitada</b>	<b>Observações</b>
<b>Nazar <i>et al.</i> (2005)</b>	Equação de estado PR	Abordagem de fase multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	Misturas sintéticas e dois óleos	Sim	Sim	-
<b>Chen e Zhao (2006)</b>	Teoria da solução regular	Teoria da solução regular	Solução sólida não ideal heterogênea (transição sólido-sólido)	Três óleos	Sim	Sim	Considerou transição sólido-sólido, propondo correlações para entalpia e temperatura dessa transição.
<b>Chen <i>et al.</i> (2007)</b>	Equação SRK modificada (Wang e Gmehling, 1999)	P-UNIQUAC	Solução sólida não ideal heterogênea	3 óleos	Não	Sim	Considerou transição sólido-sólido.
<b>Ghanaei <i>et al.</i> (2007)</b>	Solução ideal	Modelo preditivo de Wilson	Solução sólida não ideal	Sistemas binários de hidrocarbonetos	Sim	Não	Uso da correção de Poynting para extensão para altas pressões.
<b>Dalirsefat e Feyzi (2007)</b>	Equação de estado PR modificada	Abordagem de fase multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	3 óleos e 3 misturas sintéticas	Sim	Sim	Principal diferencial entre o modelo de Lira-Galeana (1996) é a consideração da fase vapor no equilíbrio e a equação modificada de PR.

<b>Modelos Propostos</b>	<b>Modelo para fase líquida</b>	<b>Modelo para fase sólida</b>	<b>Fase sólida</b>	<b>Teste do modelo</b>	<b>Cálculo da TIAC</b>	<b>Cálculo da quantidade de parafina precipitada</b>	<b>Observações</b>
<b>Farayola et al. (2010)</b>	Equação de estado Patel-Teja com três parâmetros	(P-UNQUAC)	Solução sólida não ideal heterogênea	Óleos do Mar do Norte	Sim	Sim	-
<b>Oyekunle e Adeyanju (2011)</b>	Equação de estado PR com uma função modificada para o parâmetro “a”	UNQUAC	Solução sólida não ideal heterogênea	Quatro óleos	Sim	Sim	Considerou o efeito da pressão. Calculo da diferença entre os volumes molares através de uma função linear com o peso molecular.
<b>Ghanaei et al. (2012)</b>	Solução ideal	Versão modificada de P-UNQUAC	Consideração do efeito da ordem e desordem no equilíbrio sólido-sólido	Misturas de n-alcenos	Sim	Sim	-
<b>Shariati e Derakhshan (2012)</b>	Equação de estado PR	Fase parafínica multi-sólida	Componentes puros imiscíveis entre si	Óleos	Sim	Não	Buscaram estudar a influência da injeção de metano na TIAC em petróleos em reservatórios.

Modelos Propostos	Modelo para fase líquida	Modelo para fase sólida	Fase sólida	Teste do modelo	Cálculo da TIAC	Cálculo da quantidade de parafina precipitada	Observações
<b>Ghanaei et al. (2014)*</b>	Solução ideal	UNIQUAC	Solução sólida não ideal	Misturas de n-alcenos	Sim**	Não	Utilizou a equação de Clapeyron para relacionar a diferença do volume molar do componente puro nas fases líquida e sólida, desenvolvendo uma nova expressão para a relação entre as fugacidades. Abordagem para precipitação a altas pressões.

\*Diferença entre a capacidade calorífica das fases líquida e sólida ( $\Delta C_p$ ) negligenciada no modelo;

\*\*Calculou a temperatura de desaparecimento de cristais de parafina.

## II.8 Conclusões

O petróleo é uma mistura multicomponente muito diversa. Grande parte desses fluidos encontrados em reservatórios em várias partes do mundo contêm compostos parafínicos pesados que podem precipitar quando o fluido é transportado e/ou mantido em condições diferentes das que se encontravam no reservatório. A deposição dessa parafina sólida nas paredes das tubulações reduz o seu diâmetro, podendo até obstruí-la inteiramente se o fenômeno não for controlado. Um grande desafio do setor de engenharia de produção de petróleo é evitar a formação desse material sólido em poços, linhas e equipamentos de transporte, de armazenamento e de refino. Para a realização desta tarefa é necessário prever adequadamente as condições termodinâmicas em que a parafina pode precipitar, como função da pressão, da temperatura e da composição. Apesar de todos os esforços de pesquisa realizados nessa área nos últimos anos, não é possível afirmar que existe um modelo ou método consagrado para previsão da precipitação de parafinas. O objetivo desse capítulo foi sintetizar os principais trabalhos realizados na área, gerando um material que possa informar os interessados de forma rápida e prática sobre as principais abordagens já utilizadas. O fenômeno da precipitação de parafinas é considerado de grande importância, e ainda deve ser fonte de trabalho de pesquisadores da área, na busca visando aperfeiçoar e atender o interesse industrial.

Por se tratar de uma mistura com enorme variedade de componentes, uma análise composicional detalhada do petróleo é uma tarefa difícil e dispendiosa. Assim, uma análise composicional detalhada raramente está disponível e, portanto, uma das principais características buscadas em um modelo termodinâmico para o cálculo da precipitação de parafinas é que ele possa prever a TIAC e a quantidade de parafinas precipitada adequadamente e sem a necessidade de utilizar a composição detalhada. Da mesma forma, é desejável também que não haja a necessidade de se utilizar muitos dados minuciosos (como, por exemplo, análise composicional completa para conhecer as estruturas moleculares dos componentes formadores), o que em um fluido como petróleo pode ser de difícil obtenção. Por isso modelos que necessitam de uma análise detalhada [por exemplo: Erickson *et al.* (1993)] são de difícil aplicabilidade. Como colocado anteriormente, a precipitação de parafinas é um grande problema enfrentado pela indústria petrolífera, portanto outra característica importante em relação aos modelos propostos é que seja demonstrada a sua

aplicabilidade a esse fluido. Dessa forma, os modelos termodinâmicos que foram validados somente com sistemas binários ou misturas sintéticas [por exemplo: Coutinho e Stenby (1996); Coutinho (1998); Ghanaei *et al.* (2007)] carecem de novos testes para verificação da sua aplicabilidade e da qualidade dos resultados de predição da precipitação de parafinas em petróleo. Outra questão relevante é o fato do petróleo poder apresentar características diferentes a depender da região geográfica onde ele é encontrado e extraído. Por exemplo, existem petróleos mais ou menos densos ou viscosos, mais ricos em componentes leves ou pesados, mais parafínicos ou mais aromáticos, entre outras características. Um bom modelo deve fornecer bons resultados de previsão para vários tipos diferentes de petróleo. Assim, os modelos nos quais poucos testes foram realizados [por exemplo: Chen e Zhao (2006)] necessitam de mais testes para uma melhor verificação da qualidade dos seus resultados. Do mesmo modo, aqueles modelos que apresentam bons resultados para alguns tipos de petróleo e resultados ruins para outros [por exemplo: Coutinho e Daridon (2001)] podem ainda ser trabalhados na busca do aprimoramento dos seus resultados.

Em testes realizados por alguns autores [por exemplo: Pedersen *et al.* (1991)] o modelo proposto por Won (1986) não apresentou os resultados esperados, superestimando a TIAC na maioria dos casos. No entanto, pode-se dizer que o modelo de Won (1986) é de fácil compreensão e aplicabilidade, que são características importantes para um bom modelo termodinâmico. Por isso este modelo serviu como base para vários autores, seja na tentativa de aperfeiçoá-lo e melhorar os resultados obtidos por ele, seja na proposição de um novo modelo. Nos capítulos IV e V serão apresentadas novas formas de calcular a TIAC, desenvolvidas com base no modelo de Won (1986), que foi escolhido como base para desenvolvimento por apresentar um bom potencial de satisfazer as qualidades desejáveis anteriormente mencionadas.

## II.9 Referências bibliográficas

Abrams, D. S., Prausnitz, J. M.. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AICHE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.

Behbahani, T. J. A new investigation on wax precipitation in petroleum fluids influence of activity coefficient models. **Petroleum and Coal**, v. 56, 2014.

Brown, T. S., Niesen V. G., Erickson D. D. The effects of light ends and high pressure on paraffin formation. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1994.

Chen, W., Zhao Z. Thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oils. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 5, p. 685-689, 2006.

Chen, W., Zhao, Z., Zhang, X., Wang, L. Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 255, n. 1, p. 31-36, 2007.

Coutinho, J. A., Edmonds, B., Moorwood, T., Szczepanski, R., Zhang, X. Reliable wax predictions for flow assurance. **European Petroleum Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2002.

Coutinho, J. A., Knudsen, K., Andersen, S. I., & Stenby, E. H. A local composition model for paraffinic solid solutions. **Chemical engineering science**, v. 51, n. 12, p. 3273-3282, 1995.

Coutinho, J. A. P., Stenby, E. H. Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: Wilson equation for multicomponent systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 3, p. 918-925, 1996.

Coutinho, J. A. P. Predictive UNIQUAC: a new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 12, p. 4870-4875, 1998.

Coutinho, J. A. P., Daridon, J.-L. Low-pressure modeling of wax formation in crude oils. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1454-1460, 2001.

Dalirsefat, R., Feyzi, F. A thermodynamic model for wax deposition phenomena. **Fuel**, v. 86, n. 10, p. 1402-1408, 2007.

Elsharkawy, A. M., Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A. Wax Deposition from Middle East Crudes. **Fuel**, v. 79, p. 1047-1055, 2000.

Erickson, D. D., Niesen, V. G., Brown, T. S. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1993.

Escobar-Remolina, J. C. M.. Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 240, n. 2, p. 197-203, 2006.

Farayola, K. K., Adeboye, Y. B., Adekomaya, O. A., Olatunde, A. O. Thermodynamics Prediction of Wax Precipitation Using the Patel-Teja Equation of State. **Nigeria Annual International Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2010.

Feyzi, F., Riazi, M. R., Shaban, H. I., GHOTBI, S. Improving cubic equations of state for heavy reservoir fluids and critical region. **Chemical Engineering Communications**, v. 167, n. 1, p. 147-166, 1998.

Flory, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University Press, 1953.

Flory, Paul J. Fifteenth Spiers memorial lecture. Thermodynamics of polymer solutions. **Discussions of the Faraday Society**, v. 49, p. 7-29, 1970.

Fredenslund, A., Gmehling, J. Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, a Group-Contribution Method. 1977. **Elsevier, Amsterdam**.

Ghanaei, E., Esmailzadeh, F., Kaljahi, J. F. A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 254, n. 1, p. 126-137, 2007.

Ghanaei, E., Esmailzadeh, F., Fathikalajahi, J. Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC. **Fuel**, v. 99, p. 235-244, 2012.

Ghanaei, E., Esmailzadeh, F., Fathikalajahi, J. High pressure phase equilibrium of wax: A new thermodynamic model. **Fuel**, v. 117, p. 900-909, 2014.

Hansen, J. H., Fredenslund, A. A., Pedersen, K. S., Ronningsen, H. P. A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. **AIChE Journal**, v. 34, p. 1937–1942, 1988.

Kim, C. H., Vimalchand, P., Donohue, M. D., Sandler, S. I. Local composition model for chainlike molecules: a new simplified version of the perturbed hard chain theory. **AIChE journal**, v. 32, n. 10, p. 1726-1734, 1986.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 239-248, 1996.

Manshad, A. K.; Rostami, H. Prediction of Wax precipitation in crude oil systems using Gaussian processes. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 37, n. 1, p. 84-91, 2015.

Milhet, M., Pauly, J., Coutinho, J. A. P., Dirand, M., Daridon, J. L. Liquid-solid equilibria under high pressure of tetradecane+ pentadecane and tetradecane+ hexadecane binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 235, n. 2, p. 173-181, 2005.

Monroy-Loperena, R. An efficient method to calculate multisolid-(wax) precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 348, p. 70-78, 2013.

Moradi, G., Mohadesi, M., Moradi, M. R. Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural networks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 108, p. 74-81, 2013.

Nazar, A. S., Dabir, B., Islam, M. R. A multi-solid phase thermodynamic model for predicting wax precipitation in petroleum mixtures. **Energy Sources**, v. 27, n. 1-2, p. 173-184, 2005.

Nichita, D. V., Goual, L., Firoozabadi, A.. Wax precipitation in gas condensate mixtures. **SPE Production & Facilities**, SPE 56488. 1999.

Oyekunle, L., Adeyanju, O. Thermodynamic prediction of paraffin wax precipitation in crude oil pipelines. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 208-217, 2011.

Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P. Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation Experimental Data and Model Results. **SPE Production & Facilities**, 1997.

Pauly, J., Dauphin, C., Daridon, J. L. Liquid-solid equilibria in a decane+ multi-paraffins system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 149, n. 1, p. 191-207, 1998.

Pauly, J., Daridon, J. L., Coutinho, J. A., Lindeloff, N., Andersen, S. I. Prediction of solid–fluid phase diagrams of light gases–heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state–G E model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 167, n. 2, p. 145-159, 2000.

Pauly, J., Daridon, J. L., Coutinho, J. A. Measurement and prediction of temperature and pressure effect on wax content in a partially frozen paraffinic system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 187, p. 71-82, 2001.

Pauly, J., Daridon, J. L., Coutinho, J. A. Solid deposition as a function of temperature in the nC 10+(nC 24–nC 25–nC 26) system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, n. 2, p. 237-244, 2004.

Pedersen, K. S. Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation. **SPE Production & Facilities**, v. 10, n. 1, p. 46-49, 1995.

Pedersen, K. S., Skovborg, P., Roenningsen, H. P. Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 6, p. 924-932, 1991.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. Characterization of gas condensate mixtures. Presented in CHORN, L. G., MANSOORI, G. A. (1989). Advances in thermodynamics, vol. 1, C7+ fraction characterization (pp. 137-152). New York: **Taylor & Francis**, 1989.

Peng, D. Y., Robinson, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

Robinson, D. B.; Peng, D. Y.; Chung, S. Y. The development of the Peng-Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 24, n. 1, p. 25-41, 1985.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. **Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences**, 1986.

Shariati, A., Derakhshan, T. Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98, p. 1-10, 2012.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972.

Spencer, C. F., Danner, R. P. Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, p. 236-241, 1972.

Teja, A. S., Patel, N. C.. The applications of a generalized equation of state to the correlation and prediction of phase equilibria. **Chemical Engineering Communications**, v. 13, n. 1-3, p. 39-53, 1981.

Ungerer, P., Faissat, B., Leibovici, C., Zhou, H., Behar, E., Moracchini, G., Courcy, J. P. High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. **Fluid Phase Equilibria**, v. 111, n. 2, p. 287-311, 1995.

Vafaie-Sefti, M., Mousavi-Dehghani, S. A., Bahar, M. M. Z. Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, n. 1, p. 65-80, 2000.

Wang, L. S., Gmehling, J.. Improvement of the SRK equation of state for representing volumetric properties of petroleum fluids using Dortmund Data Bank. **Chemical engineering science**, v. 54, n. 17, p. 3885-3892, 1999.

Won, K. W. Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 265-279, 1986.

Won, K. W. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 53, p. 377-396, 1989.

Zuo, J. Y.; Zhang, D. D.; Ng, H.-J. An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 24, p. 6941-6947, 2001.

# CAPÍTULO III - FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA

---

## **Resumo**

No capítulo II foi feita uma revisão bibliográfica com os principais trabalhos publicados na área de modelagem termodinâmica de precipitação de parafinas, particularmente em petróleo. Esse capítulo tem como objetivo resumir os conceitos necessários para a compreensão do equilíbrio termodinâmico, bem como das grandezas termodinâmicas utilizadas na modelagem da precipitação de parafinas.

### III. 1 Introdução

Em fluidos de reservatório, quando submetidos às condições de campo e ao longo do processo de separação, pode ocorrer a precipitação de uma fase sólida. A precipitação de parafinas resulta em uma fase sólida formada predominantemente de n-alcenos pesados. A precipitação depende principalmente da temperatura e da composição do fluido, com a pressão tendo um efeito menor sobre esse fenômeno. O fato de ocorrer precipitação parafínica em certos estados termodinâmicos e não em outros indica que existe uma parte do espaço termodinâmico que é delimitada por uma fronteira dentro da qual há a precipitação. Esse espaço termodinâmico delimitado é denominado de envelope da precipitação de parafinas. A Figura III.1 ilustra um envelope de fases de precipitação de parafinas típico, em um diagrama pressão-temperatura. Como pode ser visto, a linha que delimita a região de fases sólida e líquida é quase vertical, indicando forte dependência da precipitação em relação à temperatura e uma dependência fraca em relação à pressão.

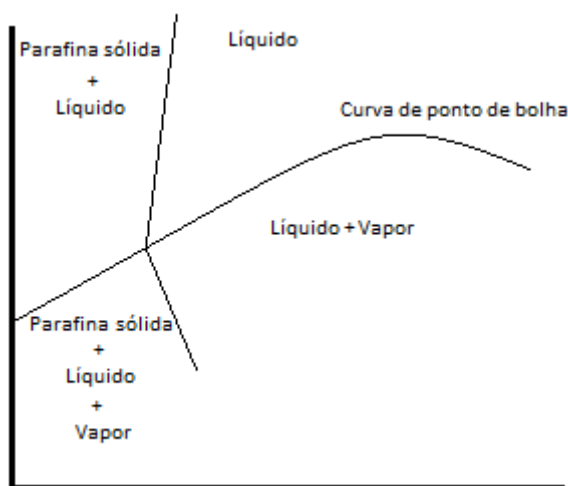


Figura III.1. Diagrama pressão-temperatura da precipitação de parafinas [adaptada de Leontaritis (1996)].

No equilíbrio de fases a uma dada temperatura  $T$  e pressão  $P$ , a fugacidade de qualquer componente  $i$  deve ser a mesma em todas as fases. Ou seja, para um sistema

em que há uma fase sólida em equilíbrio com uma fase líquida é possível escrever a seguinte equação (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$f_i^L = f_i^S \quad (\text{III.1})$$

No equilíbrio, a fugacidade de um componente  $i$  na fase líquida ( $f_i^L$ ) é igual à fugacidade de um componente  $i$  na fase sólida ( $f_i^S$ ). Neste trabalho será considerado o desvio da idealidade expresso somente sob a forma de modelos de coeficiente de atividade, portanto apenas esta abordagem será considerada aqui. Para a utilização de equações de estado no cálculo do equilíbrio sólido-líquido o leitor pode consultar Pedersen *et al.* (2006), onde mais informações podem ser obtidas.

A fugacidade de um componente  $i$  em uma mistura líquida pode ser definida como (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$f_i^L = x_i^L \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^{L^o} \quad (\text{III.2})$$

onde  $x_i^L$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $\gamma_i^L$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida e  $f_i^{L^o}$  é a fugacidade do componente  $i$  como líquido puro na mesma pressão  $P$  e temperatura  $T$  da mistura.

A fugacidade do componente  $i$  em uma fase sólida homogênea pode ser definida de forma análoga à fase líquida (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$f_i^S = x_i^S \cdot \gamma_i^S \cdot f_i^{S^o} \quad (\text{III.3})$$

onde  $x_i^S$  é a fração molar do componente  $i$  na fase sólida,  $\gamma_i^S$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase sólida e  $f_i^{S^o}$  é a fugacidade do componente  $i$  puro sólido nas mesmas  $T$  e  $P$  da mistura.

É possível observar a partir das Equações III.2 e III.3 que a descrição do equilíbrio sólido-líquido de sistemas multifásicos passa necessariamente pelo cálculo da variação da fugacidade do componente puro como líquido e sólido, e pelo cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes nas misturas líquida e sólida. Portanto, como

parte inicial da descrição do equilíbrio de fases multicomponente, o cálculo da variação da fugacidade do componente puro no processo de fusão será focalizado.

### III.2 Relação entre fugacidade e propriedades de fusão para um componente puro

O cálculo da variação da fugacidade  $f_i^0$  de um componente puro  $i$  a temperatura constante está relacionado à variação da energia livre de Gibbs  $G_i$  deste componente através da seguinte relação (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$dG_i = R \cdot T \cdot d \ln f_i^0 \quad (\text{III.4})$$

Portanto, para que o cálculo da variação da fugacidade do componente puro  $i$  entre a fase sólida  $S$  e a fase líquida  $L$  seja realizado é necessário calcular a variação da energia livre de Gibbs para esta mudança de fase, expressa por:

$$\int_{G_i^S}^{G_i^L} G_i = R \cdot T \cdot \int_{f_i^{0S}}^{f_i^{0L}} d \ln f_i^0 \quad (\text{III.5})$$

a temperatura constante.

A próxima etapa consiste em calcular o lado esquerdo da Eq. III.5, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs na mudança de fase. Uma expressão para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs para a fusão do componente  $i$  que está a uma temperatura  $T$  diferente da temperatura de fusão  $T_i^f$  pode ser obtida através do ciclo ilustrado na Figura III.2.

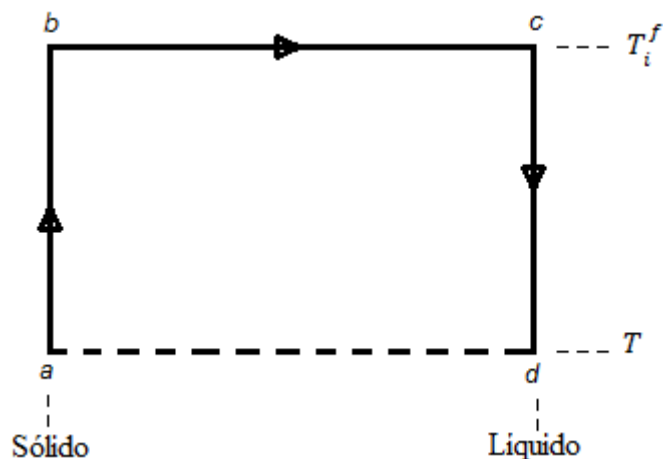


Figura III.2. Processo de fusão a uma temperatura  $T$  [adaptada de Pedersen *et al.* (2006)].

Aplicando a expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs ao processo da Figura III.2 tem-se:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i \quad (\text{III.6})$$

$a \rightarrow d$        $a \rightarrow d$        $a \rightarrow d$

Sendo a entalpia e a entropia funções de estado, pode-se substituir o caminho  $a \rightarrow d$ , muito menos complexo, pelo caminho alternativo  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ . Para a variação da entalpia de  $a \rightarrow d$  tem-se:

$$\Delta H_i = \Delta H_i + \Delta H_i + \Delta H_i \quad (\text{III.7})$$

$a \rightarrow d$        $a \rightarrow b$        $b \rightarrow c$        $c \rightarrow d$

Do estado  $a$  para o estado  $b$  ocorre uma mudança de temperatura, mas o componente permanece no estado sólido e, portanto, a variação de entalpia é dada por:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_i^f} C_{P_i}^S \cdot dT \quad (\text{III.8})$$

$a \rightarrow b$

onde  $C_{P_i}^S$  é a capacidade calorífica do componente  $i$  no estado sólido.

Do estado  $b$  para o  $c$  ocorre uma mudança de fase (fusão) do componente  $i$  na temperatura de fusão, e a variação de entalpia é dada por:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f \quad \text{(III.9)}$$

$b \rightarrow c$

Por fim, do estado  $c$  para o estado  $d$  ocorre uma mudança de temperatura do componente, permanecendo na fase líquida, e a variação de entalpia é dada por:

$$\Delta H_i = \int_{T_i^f}^T C_{Pi}^L \cdot dT \quad \text{(III.10)}$$

onde  $C_{Pi}^L$  é a capacidade calorífica do componente  $i$  na fase líquida. Substituindo as Eqs. III.8, III.9 e III.10 na Eq. III.7 tem-se:

$$\Delta H_i = \int_T^{T_i^f} C_{Pi}^S \cdot dT + \Delta H_i^f + \int_{T_i^f}^T C_{Pi}^L \cdot dT \quad \text{(III.11)}$$

ou

$$\Delta H_i = \Delta H_i^f + \int_T^{T_i^f} \Delta C_{Pi} \cdot dT \quad \text{(III.12)}$$

onde  $\Delta C_{Pi}$  é a diferença entre as capacidades caloríficas do componente  $i$  na fase sólida e na fase líquida.

De forma análoga é possível encontrar a expressão para a variação da entropia para o processo hipotético ilustrado na Figura III.2, seguindo o caminho alternativo  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ .

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} + \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{Pi}}{T} \cdot dT \quad \text{(III.13)}$$

Substituindo as expressões para entalpia e entropia, é possível encontrar a expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs do processo:

$$\Delta G_{i \rightarrow d} = \Delta H_i^f \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \int_T^{T_i^f} \Delta C_{Pi} \cdot dT - \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{Pi}}{T} \cdot dT \quad (\text{III.14})$$

Se  $\Delta H_i^f$ ,  $T_i^f$  e  $\Delta C_{Pi}$  estão a uma dada pressão de referência ( $P_{ref}$ ), a energia livre de Gibbs será encontrada para essa mesma pressão de referência. Aplicando a Eq. III.14 ao processo hipotético da Figura III.2, ocorrendo à pressão de referência  $P_{ref}$ , tem-se:

$$\Delta G_{i \rightarrow d} = R \cdot T \cdot \left[ \ln f_i^{L^o}(P_{ref}) - \ln f_i^{S^o}(P_{ref}) \right] = R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i^{L^o}(P_{ref})}{f_i^{S^o}(P_{ref})} \quad (\text{III.15})$$

onde  $f_i^{L^o}(P_{ref})$  é a fugacidade de referência do componente  $i$  puro na fase líquida à pressão de referência  $P_{ref}$  e  $f_i^{S^o}(P_{ref})$  é a fugacidade de referência do componente  $i$  puro na fase sólida à pressão de referência  $P_{ref}$ .

Substituindo a Eq. III.15 na Eq. III.14 obtém-se uma relação entre as fugacidades de referência dos componentes puros nas fases sólida e líquida e as suas propriedades à temperatura  $T$  e à pressão de referência  $P_{ref}$ :

$$f_i^{S^o}(P_{ref}) = f_i^{L^o}(P_{ref}) \cdot \exp \left( \begin{array}{l} -\frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_i^f}\right] - \\ -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \Delta C_{Pi} \cdot dT + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{Pi}}{T} \cdot dT \end{array} \right) \quad (\text{III.16})$$

Considerando que os volumes molares dos componentes nas fases líquida e sólida são independentes da pressão, tem-se a seguinte relação entre a variação da fugacidade e a variação de pressão:

$$f_i^{L^o} = f_i^{L^o}(P_{ref}) \cdot \exp \frac{v_i^L \cdot (P - P_{ref})}{R \cdot T} \quad (\text{III.17})$$

$$f_i^{S^o} = f_i^{S^o}(P_{ref}) \cdot \exp \frac{v_i^S \cdot (P - P_{ref})}{R \cdot T} \quad (\text{III.18})$$

onde  $f_i^{L^o}$  e  $f_i^{S^o}$  são as fugacidades do componente  $i$  puro na pressão  $P$ .

Substituindo as Eqs. III.17 e III.18 na Eq. III.16 é possível obter uma expressão que relaciona as fugacidades do componente nos estados líquido e sólido e suas propriedades para um processo à temperatura  $T$  e à pressão  $P$ :

$$f_i^{S^o} = f_i^{L^o} \cdot \exp \left( \begin{aligned} & - \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \left[ 1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \Delta C_{P_i} \cdot dT + \\ & + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{P_i}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta v_i \cdot (P - P_{ref})}{R \cdot T} \end{aligned} \right) \quad (\text{III.19})$$

onde  $\Delta v_i$  é a diferença entre os volumes molares do componente  $i$  nas fases sólida e líquida. A Eq. III.19 não considera a existência de transição sólido-sólido durante o processo de mudança de fase, pois este tipo de abordagem não será avaliada neste trabalho. Maiores detalhes sobre a formulação quando está envolvido o equilíbrio multi-sólido podem ser encontrados em Coutinho *et al.* (1996).

### III.3 Equilíbrio sólido-líquido multicomponente

Tendo sido obtida uma expressão que permite relacionar a fugacidade do componente puro nas fases líquida e sólida, a etapa seguinte para o cálculo do equilíbrio de fases sólido-líquido de sistemas multicomponentes consiste em substituir a Eq. III.19 nas Eqs. III.1 a III.3, resultando em:

$$\frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L} \cdot \exp \left( \begin{aligned} & - \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \cdot \left[ 1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \Delta C_{P_i} \cdot dT + \\ & + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{P_i}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta v_i \cdot (P - P_{ref})}{R \cdot T} \end{aligned} \right) \quad (\text{III.20})$$

É importante ressaltar que a equação acima não considera a transição entre fases sólidas. Os quatro termos dentro do parêntesis do lado direito da Eq. III.20 não são de igual importância, sendo o primeiro termo o dominante. O segundo e o terceiro termos têm sinais opostos, e, por isso, apresentam uma tendência de se anular de forma aproximada. Estes dois termos de capacidade de calor, por conseguinte, muitas vezes são negligenciados. O último termo na Eq. III.20 representa o efeito da pressão. Os efeitos de pressão tendem a ser insignificantes a baixas pressões, mas a pressões elevadas, para soluções compressíveis, eles podem ser significativos (Pan e Radosz, 1999).

A Eq. III.20 expressa a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida em termos de coeficiente de atividade, um abordagem que é amplamente utilizada na modelagem da precipitação de parafina, e várias abordagens diferentes são utilizadas para calcular os coeficientes de atividade, tanto para a fase sólida quanto para a fase líquida. Outra alternativa para o cálculo dessa fugacidade é a utilização do coeficiente de fugacidade, conforme expresso pela Eq. III.21:

$$f_i^L = x_i^L \cdot \phi_i^L \cdot P \quad (\text{III.21})$$

onde  $\phi_i^L$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase líquida. A Eq. III.21 é utilizada quando se emprega uma equação estado para a modelagem da fase líquida. Mais informações para a utilização de equações de estado no cálculo do equilíbrio sólido-líquido podem ser obtidas em Pedersen *et al.* (2006).

### **III.4 Coeficiente de atividade - teoria da solução regular**

Como visto no capítulo II, um modelo de coeficiente de atividade amplamente utilizado na modelagem do cálculo da TIAC é aquele baseado na teoria da solução regular. Este modelo também será empregado no presente trabalho e, portanto, os principais conceitos relacionados a ele serão apresentados a seguir.

O conceito de “densidade de energia coesiva” foi introduzido por Scatchard (1931), como sendo a energia coesiva por unidade de volume. Mais tarde Hildebrand (1936) propôs que a raiz quadrada dessa densidade de energia fosse utilizada como um parâmetro que identificasse o comportamento de solventes específicos, originando então o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ). O parâmetro de solubilidade para um componente na fase líquida é geralmente simplificado da seguinte forma (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$\delta_i^L = \left( \frac{\Delta U_i^{vap}}{v_i^L} \right)^{0.5} = \left( \frac{\Delta H_i^{vap} - R \cdot T}{v_i^L} \right)^{0.5} \quad (\text{III.22})$$

Para a fase sólida o parâmetro de solubilidade pode ser escrito como (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$\delta_i^S = \left( \frac{\Delta H_i^{vap} + \Delta H_i^f - R \cdot T}{v_i^S} \right)^{0.5} \quad (\text{III.23})$$

onde  $\Delta H_i^{vap}$  é a entalpia de vaporização,  $\Delta H_i^f$  é a entalpia de fusão,  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade,  $v$  é o volume molar,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura. Os sobrescritos  $L$  e  $S$  referem-se às fases líquida e sólida, respectivamente.

Os parâmetros de solubilidade levam em consideração a diferença das forças de atração entre as moléculas do líquido (solvente) e do sólido (Erickson *et al.*, 1993). A teoria da solução regular é utilizada para soluções apolares a levemente polares. A teoria da solução regular relaciona o coeficiente de atividade de um componente ( $\gamma_i$ ) com o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) (Prausnitz *et al.*, 1986), formulação que também é utilizada por Won (1986):

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i \cdot (\bar{\delta} - \delta_i)^2}{R \cdot T} \quad (\text{III.24})$$

onde  $v_i$  é o volume molar do componente  $i$ ,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura e  $\bar{\delta}$  é o parâmetro de solubilidade médio, definido por:

$$\bar{\delta} = \sum \phi_i \cdot \delta_i \quad (\text{III.25})$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$ , definida por:

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot v_i}{\sum x_i \cdot v_i} \quad (\text{III.26})$$

### III.5 Caracterização do óleo – metodo de Pedersen *et al.* (1989)

Independentemente do modelo de coeficiente de atividade ou de equação de estado que se utilize, é fundamental se conhecer a composição do sistema ao qual estão sendo aplicados estes modelos. Por esta razão, tendo em vista as especificidades do petróleo, uma etapa primordial da determinação da TIAC é o conhecimento de sua composição. Petróleos são compostos constituídos de milhares de componentes diferentes, sendo quase impossível uma análise composicional completa, evidenciando cada componente. Para que os cálculos de equilíbrio de fases sejam possíveis, no entanto, é necessário estimar a composição do fluido. Dessa forma os componentes do petróleo são agrupados em frações, de acordo com o ponto de ebulição. Essas frações são conhecidas como frações TBP (*True Boliling Point*, ponto de ebulição verdadeiro), ou frações do número de carbonos, pois cada fração é associada a um número de carbonos, ou são chamadas ainda como pseudocomponentes (Pedersen *et al.*, 2006).

Para que seja possível a modelagem do equilíbrio das fases do petróleo, é necessário se conhecer ou estimar a distribuição (fração molar) desses pseudocomponentes, além de propriedades cada fração, tais como peso molecular, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico. Para suprir a necessidade desses dados, mediante a dificuldade de obtê-los experimentalmente, várias correlações foram propostas na literatura para a caracterização do óleo. Uma delas é de Pedersen *et al.* (1983, 1984) que, baseados em extensos dados composicionais de petróleos da maior parte do mundo, propuseram a correlação linear envolvendo o logaritmo da fração molar e o número de carbonos do pseudocomponente (acima da fração  $C_6$ ), conforme a seguinte relação:

$$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{N_i} \quad (\text{III.27})$$

onde  $x_i$  é a fração molar do pseudocomponente  $i$  e  $C_{N_i}$  é o número de carbonos correspondente do pseudocomponente  $i$ . As constantes  $a_1$  e  $a_2$  são determinadas a partir dos dados experimentais disponíveis até o maior valor antes da fração correspondente ao resíduo: por exemplo, são utilizadas as frações  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  e  $C_9$  para obter a correlação nos óleos até  $C_{10+}$ . A Eq. III.27 foi avaliada pelos autores com dados experimentais de um grande número de óleos. A equação conseguiu representar os dados experimentais tão bem que os autores sugeriram não existir vantagem em utilizar dados de análise composicional medidos a partir de  $C_{20+}$  em lugar dos dados calculados pela equação (Danesh, 1998).

O peso molecular também é frequentemente expresso em função do número de carbonos da fração TBP através de uma relação linear, como expresso pela Eq. III.28 (Ahmed, 1985):

$$MW_i = 14 \cdot C_{N_i} - a_3 \quad (\text{III.28})$$

onde  $a_3$  é uma constante que depende da natureza química da fração. A aproximação  $a_3=4$  é considerada uma boa estimativa utilizada em muitos casos. Através das expressões acima é possível concluir que o logaritmo da fração molar do pseudocomponente relaciona-se de forma linear com o peso molecular da respectiva fração, como sugere a equação abaixo:

$$\ln x_i = a_4 + a_5 \cdot MW_i \quad (\text{III.29})$$

onde  $a_4$  e  $a_5$  são constantes específicas para cada óleo.

Após a análise de vários dados experimentais, Pedersen *et al.* (2006) consideraram que a densidade cresce com o número de carbonos da fração, podendo ser razoavelmente representada pela seguinte relação:

$$\rho_i = a_6 + a_7 \cdot \ln C_{N_i} \quad (\text{III.30})$$

onde  $a_6$  e  $a_7$  são constantes específicas para cada óleo e a Eq. III.30 é uma estimativa aproximada.

Para a utilização em equações de estado ou correlações específicas a serem empregadas no cálculo da TIAC, são necessários o cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico. Para frações de petróleo, várias correlações são encontradas na literatura para estimar estas propriedades: temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e fator acêntrico ( $\omega$ ). Entre essas correlações é possível citar as de Pedersen *et al.* (1989, 1992):

$$T_{c_i} = c_1 \cdot \rho_i + c_2 \cdot \ln MW_i + c_3 \cdot MW_i + \frac{c_4}{MW_i} \quad (\text{III.31})$$

$$\ln P_{c_i} = d_1 + d_2 \cdot \rho_i^{d_5} + \frac{d_3}{MW_i} + \frac{d_4}{MW_i^2} \quad (\text{III.32})$$

$$m = e_1 + e_2 \cdot MW_i + e_3 \cdot \rho + e_4 \cdot MW_i^2 \quad (\text{III.33})$$

onde  $T_c$  é dada em K e  $P_c$  em atm,  $MW$  é o peso molecular em g/mol e  $\rho$  é a densidade dada em g/cm<sup>3</sup>. Os valores das constantes  $c_1$  a  $c_4$ ,  $d_1$  a  $d_5$  e  $e_1$  a  $e_4$  são diferentes para as equações SRK e PR (Prausnitz *et al.*, 1986), e podem ser encontrados em Pedersen *et al.* (2006). O fator acêntrico pode ser encontrado a partir do valor de  $m$ , através das equações abaixo. Para SRK:

$$m = 0.480 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2 \quad (\text{III.34})$$

Para PR:

$$m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (\text{III.35})$$

Alguns autores como Lee e Kesler e Cavett (Danesh, 1998) calculam as propriedades ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ ) em função do ponto de ebulição médio ( $T_b$ ) da fração. Dados de ponto de ebulição generalizados para frações com números de carbono até  $C_{45}$  foram

disponibilizados por Katz e Firoozabadi (1978). Para frações acima de  $C_{45}$  esta propriedade pode ser estimada através da correlação proposta por Pedersen *et al.* (1985):

$$T_{bi} = 97.58 \cdot MW_i^{0.3323} \cdot \rho_i^{0.04609} \quad (\text{III.36})$$

onde  $T_b$  é dada em K, e  $\rho$  em  $\text{g/cm}^3$ , em condições atmosféricas. As correlações de Cavett, modificadas por Pedersen *et al.* (1983, 1984), são expressas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} T_c = & 768.071 + 1.7134 \cdot T_b - 0.10834 \cdot 10^{-2} \cdot T_b^2 + \\ & + 0.3889 \cdot 10^{-6} \cdot T_b^3 - 0.89213 \cdot 10^{-2} \cdot T_b \cdot API + \\ & + 0.53095 \cdot 10^{-6} \cdot T_b^2 \cdot API + 0.32712 \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 \cdot API^2 \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

$$\begin{aligned} \log_{10} P_c = & 2.829 + 0.9412 \cdot 10^{-3} \cdot T_b - 0.30475 \cdot 10^{-5} \cdot T_b^2 + \\ & + 0.15141 \cdot 10^{-8} \cdot T_b^3 - 0.208763 \cdot 10^{-4} \cdot T_b \cdot API + 0.11048 \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 \cdot API + \\ & + 0.1395 \cdot 10^{-9} \cdot T_b^2 \cdot API^2 - 0.4827 \cdot 10^{-7} \cdot T_b \cdot API^2 \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

onde  $T_b$  e  $T_c$  são dadas em °F,  $P_c$  em psi e  $API$  é definido como:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (\text{III.39})$$

onde  $SG$  é o peso específico 60 °F/60 °F. O peso específico é descrito como a relação entre as massas de volumes iguais de água e óleo a uma determinada temperatura. Como a densidade da água a 60 °F é aproximadamente  $1 \text{ g/cm}^3$ , a gravidade específica de um óleo terá aproximadamente o mesmo valor da densidade desse óleo em  $\text{g/cm}^3$ . As correlações de Cavett (1964) para  $T_c$  e  $P_c$  são frequentemente usadas em conjunto com a correlação de Kesler e Lee (1976) para o fator acêntrico:

$$\omega = \frac{\ln P_{br} - 5.92714 + \frac{6.09649}{T_{br}} + 1.28862 \cdot \ln T_{br} - 0.169347 \cdot T_{br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.472 \cdot \ln T_{br} + 0.43577 \cdot T_{br}^6} \quad (\text{III.40})$$

se  $T_{br} < 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 \cdot K - 0.007465 \cdot K^2 + 8.359 \cdot T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063 \cdot K}{T_{br}} \quad (\text{III.41})$$

se  $T_{br} > 0.8$

onde  $P_{br}$  é a pressão do sistema dividida por  $P_c$  (pressão reduzida),  $T_{br}$  é  $T_b/T_c$  (temperatura de ebulição reduzida) e  $K$  é o valor de caracterização de Watson, que é igual a  $T_b^{1/3}/SG$ .

Outras correlações para o cálculo de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$  podem ser encontradas na literatura, propostas por Daubert (1980), Sim e Daubert (1980), Riazi e Daubert (1980), Twu (1983, 1984), Jalowka e Daubert (1986), Watanasiri *et al.* (1985), Teja *et al.* (1990) e Riazi (1997).

## III.6 Conclusões

Nesse capítulo foi realizada uma apresentação dos principais conceitos necessários para a compreensão da modelagem de precipitação de parafinas. Foram mostradas, além do desenvolvimento dos cálculos de equilíbrio líquido-sólido, algumas correlações para a caracterização do petróleo. Foram definidos os elementos essenciais para a utilização da abordagem de coeficiente de atividade para modelar a não idealidade das fases em equilíbrio. Um destaque especial foi dado à teoria da solução regular, pois ela será utilizada nos próximos capítulos, uma vez que uma nova metodologia para o cálculo da TIAC será testada, tendo como base o método de Won (1986) que utiliza essa teoria.

## III.7 Referências bibliográficas

Ahmed, T. H., Cady, G. V., Story, A. L. A generalized correlation for characterizing the hydrocarbon heavy fractions. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1985.

Cavett, R. H. Physical Data for Distillation Calculation, Vapor-Liquid Equilibria: **27<sup>th</sup> Midyear Meeting**. 1964.

Coutinho, J. A. P., Stenby, E. H. Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: Wilson equation for multicomponent systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 3, p. 918-925, 1996.

Danesh, A. PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids. **Elsevier**, 1998.

Daubert, T. E., Property Predictions. **Hydrocarbon Processing**, 107-112, March 1980.

Erickson, D. D., Niesen, V. G., Brown, T. S. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1993.

Jalowka, J. W., Daubert, T. E. Group contribution method to predict critical temperature and pressure of hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 1, p. 139-142, 1986.

Hildebrand, J. H. Solubility of Non-electrolytes. Chapman and Hall, Ltd., London, 1936.

Katz, D. L., Firoozabadi, A. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. **Journal of Petroleum Technology**, v. 30, n. 11, p. 1649-1655, 1978.

Kesler, M. G., Lee, B. I. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Processing**, v. 55, n. 3, p. 153-158, 1976.

Leontaritis, K. J. The asphaltene and wax deposition envelopes. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, n. 1-2, p. 13-39, 1996.

Pan, C., Radosz, M. Modeling of solid-liquid equilibria in naphthalene, normal-alkane and polyethylene solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 155, n. 1, p. 57-73, 1999.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. SRK-EOS calculation for crude oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 209-218, 1983.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 163-170, 1984.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 4, p. 948-954, 1985.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A., Characterization of gas condensate mixtures, *Advances in Thermodynamics*, **Taylor & Francis**, New York, 1, 137-152, 1989.

Pedersen, K. S., Blilie, A. L., Meisingset, K. K. PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 5, p. 1378-1384, 1992.

Pedersen, K. S., Christensen, P. L., Shaikh, J. A. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. **CRC Press**, 2006.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. **Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences**, 1986.

Riazi, M. R., Daubert, T. E. Simplify property predictions. **Hydrocarbon Processing**, v. 60, n. 3, p. 115-116, 1980.

Riazi, M. R. A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 10, p. 4299-4307, 1997.

Scatchard, G. Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components. **Chemical Reviews**, v. 8, n. 2, p. 321-333, 1931.

Sim, W. J., Daubert, T. E. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 19, n. 3, p. 386-393, 1980.

Teja, A. S., Lee, R. J., Rosenthal, D., Anselme, M. Correlation of the critical properties of alkanes and alkanols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 153-169, 1990.

Twu, C. H. Prediction of thermodynamic properties of normal paraffins using only normal boiling point. **Fluid Phase Equilibria**, v. 11, n. 1, p. 65-81, 1983.

Twu, C. H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 16, n. 2, p. 137-150, 1984.

Watanasiri, S., Owens, V. H., Starling, K. E. Correlations for estimating critical constants, acentric factor, and dipole moment for undefined coal-fluid fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 2, p. 294-296, 1985.

Won, K. W. Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 265-279, 1986.

# CAPÍTULO IV - CÁLCULO DA TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) COM UM MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE

---

## Resumo

Problemas relacionados com a precipitação de parafina e deposição durante a produção, transporte e processamento do petróleo causam grandes dificuldades nestes processos. A Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) é um parâmetro importante para avaliar a ocorrência de precipitação de frações de petróleo. Entre os vários modelos termodinâmicos de previsão da TIAC é possível destacar a abordagem da teoria da solução regular para obtenção do coeficiente de atividade sugerida inicialmente por Won (1986), cuja estrutura conceitual está bem fundamentada e tem inspirado muitos outros autores que introduziram pequenas alterações sem modificar o conceito básico inicial. Neste capítulo, um modelo baseado nessa abordagem foi proposto, tendo como principais diferenciais: i) alteração na forma de caracterização do óleo; ii) consideração do parâmetro de solubilidade e do volume molar das frações como funções da temperatura; iii) consideração da fase sólida como ideal e sólido puro. A avaliação destas alterações é realizada utilizando uma base de dados da literatura que consiste em 18 óleos de várias regiões geográficas. Para a nova abordagem, o erro médio no cálculo da TIAC para os 18 óleos é de 1.94%. Observa-se que bons resultados podem ser obtidos através de cálculos simples, sem a necessidade de caracterização muito detalhada, nem de muitos dados experimentais.

## IV.1 Introdução

A maioria dos petróleos em reservatórios contém compostos parafínicos pesados que podem cristalizar, formando cristais que são em sua maioria hidrocarbonetos com longas cadeias pouco ramificadas, contendo hidrocarbonetos entre  $C_{20}$  e  $C_{50}$  (Pedersen *et al.*, 2006). A precipitação de parafinas pode causar problemas operacionais no transporte de petróleo, quando a temperatura do fluido geralmente é menor do que nos reservatórios. Os cristais de parafina podem se depositar no interior das tubulações formando uma camada sólida que diminui o seu diâmetro interno, podendo até obstruir inteiramente a tubulação se não forem removidos mecanicamente. Tratamentos térmico, mecânico e com inibidores químicos são algumas técnicas utilizadas para evitar este problema, mas os gastos com essas técnicas podem ser consideravelmente menores se for possível prever a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Como foi visto no capítulo II, existem várias abordagens para descrever modelos termodinâmicos para a formação de parafinas a partir de soluções de hidrocarboneto. Lira-Galeana *et al.* (1996) sugeriram assumir que os depósitos de parafina consistem de substâncias sólidas puras e imiscíveis entre si, abordagem que tem sido desenvolvida em vários estudos, por exemplo em Dalirsefat e Feyzi (2007), mas que apresenta uma complexidade grande para sua aplicação prática. Outra abordagem baseia-se na hipótese de que as parafinas formam uma solução sólida. Em uma obra clássica desenvolvida por Won (1986), a solução sólida é modelada usando a teoria de solução regular de Hildebrand e Scott (Prausnitz *et al.*, 1998). Won (1986) propôs um modelo para calcular a TIAC através de uma modificação da teoria da solução regular para as fases líquida e sólida. Também Hansen *et al.* (1988) propuseram uma teoria de solução regular modificada que emprega a teoria de Flory de soluções poliméricas multicomponentes para o coeficiente de atividade da fase líquida. Em estudos mais recentes a não idealidade da solução sólida é descrita pelos modelos de Wilson, NRTL ou UNIQUAC (Coutinho, 1998). Além disso, estudos empíricos podem ser encontrados, como por exemplo Manshad *et al.* (2015). Existem também algumas abordagens completamente diferentes, como a que foi

utilizada por Moradi *et al.* (2013), que utilizaram uma rede neural artificial para a predição da TIAC.

Apesar das variadas metodologias de abordagem para o cálculo da precipitação de parafinas, e da complexidade envolvida nos inúmeros modelos, é possível destacar o tradicional modelo de Won (1986), que é um método prático, de fácil compreensão e aplicabilidade, que serviu de inspiração para vários outros autores na busca de aperfeiçoá-lo para melhoria dos seus resultados ou de criação de outros modelos, por exemplo, Hansen *et al.* (1988). Apesar destes desenvolvimentos já realizados, ainda há espaço para explorá-lo mais, procurando avaliar a possibilidade de uma modificação conceitual básica, bem como modificar o método de caracterização das frações da mistura. Won (1986) utilizou o conceito de teoria da solução regular para a não idealidade, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade dos componentes individuais. Esse autor forneceu valores de parâmetros de solubilidade, desprezando o efeito da temperatura e calculando o volume molar das frações em função do peso molecular. Aqui são apresentadas modificações do modelo de Won (1986), consistindo em: i) alterar a caracterização do óleo em relação ao peso molecular; ii) considerar o parâmetro de solubilidade e o volume molar das frações como funções da temperatura. Para se obter o parâmetro de solubilidade em função da temperatura foi utilizada a sua própria definição, sendo o cálculo da entalpia de vaporização feito em função da temperatura do sistema, da temperatura crítica e do fator acêntrico de cada fração da mistura. A caracterização das frações do óleo foi realizada pelo método de Pedersen *et al.* (1989). O teste desta nova abordagem foi realizado utilizando um banco de dados da literatura constituído de 18 óleos de várias regiões geográficas diferentes, tendo sido considerada a fase sólida como solução ideal. Para a nova abordagem o erro médio no cálculo da TIAC para os 18 óleos foi de 1.94%, não tendo sido utilizado nenhum *software* (aplicativo computacional) comercial.

## IV.2 Modelagem matemática

### IV.2.1 Critério e equação de equilíbrio termodinâmico

A partir da igualdade das fugacidades no equilíbrio termodinâmico entre uma fase líquida (óleo) e uma fase sólida (parafina), e assumindo que o calor específico da fase sólida é o mesmo da fase líquida, obtém-se:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp \left[ \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (\text{IV.1})$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida ( $L$ ) ou fase sólida ( $S$ ),  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida ( $L$ ) ou sólida ( $S$ ),  $\Delta H_i^f$  é a entalpia de fusão do componente  $i$  e  $T_i^f$  é a temperatura de fusão. Won (1986) usou a teoria da solução regular para a descrição da não idealidade das fases, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade  $\delta_i$  dos componentes individuais. Considerando uma fase sólida ideal, constituída de sólido puro, a Eq. IV.1 torna-se:

$$T = \frac{v_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2 + \Delta H_i^f}{-R \cdot \ln x_i^L + \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f}} \quad (\text{IV.2})$$

onde  $\delta_i^L$  é o parâmetro de solubilidade do componente  $i$  na fase líquida ( $L$ ),  $v_i^L$  é o volume molar do componente  $i$  na fase líquida ( $L$ ) e  $\bar{\delta}^L$  é o parâmetro de solubilidade médio da mistura na fase líquida ( $L$ ). A TIAC é a mais alta temperatura resultante da aplicação da Eq. IV.2 a cada componente individualmente. De acordo com o modelo original de Won (1986),  $v_i^L$ ,  $\Delta H_i^f$  e  $T_i^f$  são funções somente do peso molecular  $MW_i$  do componente  $i$ , e os  $\delta_i^L$  são valores tabelados até  $C_{40}$ . A temperatura e a entalpia de fusão de cada componente  $i$  são calculadas através das seguintes equações (Won, 1986):

$$T_i^f = 374.5 + 0.0261 \cdot MW_i - \frac{20172}{MW_i} \quad (\text{IV.3})$$

$$\Delta H_i^f = 0.1426 \cdot MW_i \cdot T_i^f \quad (\text{IV.4})$$

onde  $MW_i$  é o peso molecular do componente  $i$  e  $T_i^f$  é a temperatura de fusão em K.

#### IV.2.2 Critério de desigualdade para cálculo da TIAC e cálculo dos volumes molares

Uma nova abordagem para o cálculo da TIAC consiste em considerar o parâmetro de solubilidade e o volume molar das frações como funções da temperatura. O critério de estabilidade de fase expresso em termos de fugacidade permite escrever a Eq. IV.5 como critério para a existência da fase sólida:

$$f_i^S < f_i^L \quad (\text{IV.5})$$

onde  $f_i^S$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase sólida e  $f_i^L$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida. Mantendo a utilização do conceito de solução regular, e ainda considerando a fase sólida como ideal e constituída por um sólido puro, é possível reescrever a Eq. IV.5 como:

$$-\ln x_i^L - \frac{v_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{R \cdot T} < \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T_i^f} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (\text{IV.6})$$

Para o cálculo da TIAC através desse novo método, o volume molar foi calculado a partir das Eqs. IV.7 e IV.8 (Spencer e Danner, 1972):

$$v_i^L = \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot Z_{RA_i}^{[1+(1-T_{ci})^{2/7}]} \quad (\text{IV.7})$$

$$Z_{RA_i} = 0.309816 - 0.00632518 \cdot v_{ci}^{1/3} \quad (\text{IV.8})$$

onde  $T_{ci}$  é a temperatura crítica do componente  $i$ , em K,  $v_{ci}$  é o volume crítico do componente  $i$ , em cm<sup>3</sup>/mol,  $P_{ci}$  é a pressão crítica do componente  $i$ , em atm, e  $T_{ri}$  é a temperatura reduzida do componente  $i$ ,  $T_{ri} = T/T_{ci}$ . A constante 0.00632518 foi utilizada, pois se considera que o componente que se precipita é parafínico.

### IV.2.3 Cálculo dos parâmetros de solubilidade, entalpias de vaporização e fusão e temperatura de fusão

Para se obter o parâmetro de solubilidade em função da temperatura foi utilizada a sua própria definição, expressa por (Prausnitz *et al.*, 1998):

$$\delta_i^L = \left( \frac{\Delta H_i^{vap} - RT}{v_i^L} \right)^{0.5} \quad (IV.9)$$

onde  $\Delta H_i^{vap}$  é a entalpia de vaporização do componente  $i$ , calculada como função da temperatura através das Eqs. IV.10 a IV.14 (Morgan e Kobayashi, 1994):

$$\Delta H_i^{vap} / R \cdot T_{ci} = \Delta H_i^{(0)} + \omega_i \cdot \Delta H_i^{(1)} + \omega_i^2 \cdot \Delta H_i^{(2)} \quad (IV.10)$$

onde  $\omega_i$  é o fator acêntrico do componente  $i$ , sendo:

$$\Delta H_i^{(0)} = 5.2804 \cdot \alpha_i^{0.3333} + 12.865 \cdot \alpha_i^{0.8333} + 1.171 \cdot \alpha_i^{1.2083} - 13.116 \cdot \alpha_i + 0.4858 \cdot \alpha_i^2 - 1.088 \cdot \alpha_i^3 \quad (IV.11)$$

$$\Delta H_i^{(1)} = 0.80022 \cdot \alpha_i^{0.3333} + 273.23 \cdot \alpha_i^{0.8333} + 465.08 \cdot \alpha_i^{1.2083} - 638.51 \alpha_i - 145.12 \cdot \alpha_i^2 + 74.049 \cdot \alpha_i^3 \quad (IV.12)$$

$$\Delta H_i^{(2)} = 7.2543 \cdot \alpha_i^{0.3333} - 346.45 \cdot \alpha_i^{0.8333} - 610.48 \cdot \alpha_i^{1.2083} + 839.89 \cdot \alpha_i + 160.05 \cdot \alpha_i^2 - 50.711 \cdot \alpha_i^3 \quad (IV.13)$$

$$\alpha_i = \left( 1 - \frac{T}{T_{ci}} \right) \quad (IV.14)$$

O parâmetro de solubilidade do óleo foi calculado a partir dos valores dos parâmetros de solubilidade dos componentes seguindo a seguinte relação (Prausnitz *et al.*, 1998):

$$\bar{\delta}^L = \sum_{i=1}^n \phi_i \cdot \delta_i^L \quad (\text{IV.15})$$

onde  $n$  é o número de componentes e  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  no óleo, definida como (Prausnitz *et al.*, 1998):

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot V_i^L}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot V_i^L} \quad (\text{IV.16})$$

A temperatura e a entalpia de fusão de cada componente foram calculadas usando as Eqs. IV.3 e IV.4. Neste caso, tendo como base a desigualdade expressa pela Eq. IV.6, a TIAC é a maior temperatura na qual esta desigualdade é satisfeita, aplicada a cada componente separadamente.

#### IV.2.4 Caracterização das frações pesadas do petróleo

Não é possível uma descrição completa do petróleo identificando todos os seus componentes. Embora os seus constituintes mais leves sejam componentes individuais bem definidos, as frações mais pesadas ( $C_+$ ), o resíduo, são misturas de diferentes componentes. Como pode ser observado através das Eqs. IV.2 e IV.6, o cálculo da TIAC está intimamente relacionado à fração molar do componente  $i$  e ao seu respectivo peso molecular  $MW_i$ . Portanto, é muito importante caracterizar a composição da fração mais pesada (resíduo) concomitantemente, tanto em relação às composições quanto em relação aos respectivos pesos moleculares de cada fração (“componente”) gerada pela caracterização. Com esta finalidade duas relações, Eq. IV.17 e Eq. IV.18, podem ser usadas (Pedersen *et al.*, 1989):

$$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{Ni} \quad (\text{IV.17})$$

$$MW_i = a_8 + a_9 \cdot C_{Ni} \quad (\text{IV.18})$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $MW_i$  e  $C_{Ni}$  são seus peso molecular e número de carbonos, respectivamente.

### IV.3 Resultados e discussão

Dois métodos (A e B) foram utilizados para a avaliação da TIAC. Em ambos os métodos o cálculo do peso molecular das frações estendidas foi realizado através do ajuste dos dados experimentais dos pesos moleculares das frações através da Eq. IV.18. É importante ressaltar que esta abordagem é diferente da apresentada por Won (1986), que utiliza a fração molar de alimentação expressa em termos de peso molecular e depois realiza um *flash* trifásico para a determinação da fração molar da fase líquida.

O método A é o proposto neste trabalho, no qual a TIAC é obtida pela resolução da Eq. IV.6, considerando o volume molar, Eqs. IV.7 e IV.8, e o parâmetro de solubilidade, Eqs. IV.9 a IV.16, como funções da temperatura. A temperatura de fusão, Eq. IV.3, e a entalpia de fusão, Eq. IV.4, são mantidas como originalmente apresentadas por Won (1986). A caracterização é realizada através das Eqs. IV.17 e IV.18.

O método B (B1) utiliza na caracterização a Eq. IV.17 para a correlação da fração molar. Para a correlação do peso molecular da fração,  $MW_i$ , é utilizada a Eq. IV.19, ao invés da Eq. IV.18, que corresponde ao ajuste de Rodrigues *et al.* (2006) dos dados de  $MW_i$  com o respectivo número de átomos de carbono ( $C_{Ni}$ ) fornecidos por Won (1986):

$$MW_i = 15.953 \cdot C_{Ni}^{0.938} \quad (\text{IV.19})$$

Uma variante do método B (B2) consiste em manter a mesma estrutura do método B1, porém utilizando a relação entre o peso molecular e o número de átomos de carbono fornecida pela Eq. IV.18, ao invés da Eq. IV.19. A Tabela IV.1 apresenta as principais considerações dos métodos A, B1 e B2, fornecendo uma visualização objetiva das diferenças entre eles.

Tabela IV.1. Comparação entre os métodos A, B1 e B2

	<b>Método A</b>	<b>Método B1</b>	<b>Método B2</b>	<b>Método Won</b>
<b>Fração molar da fase líquida (<math>x_i</math>)</b>	$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{Ni}$	$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{Ni}$	$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{Ni}$	Obtida através de um cálculo de <i>flash</i> trifásico
<b>Peso molecular</b>	$MW_i = a_8 + a_9 \cdot C_{Ni}$	$MW_i = 15.953 \cdot C_{Ni}^{0.938}$	$MW_i = a_8 + a_9 \cdot C_{Ni}$	$Z_i = \exp(-a_{10} \cdot MW_i + a_{11})$
<b>Volume molar</b>	Função da temperatura (Eqs. IV.7 e IV.8)	Função do peso molecular (Won, 1986)	Função do peso molecular (Won, 1986)	Função do peso molecular
<b>Parâmetro de solubilidade</b>	Função da temperatura	Valores tabelados por Won (1986) (função do peso molecular)	Valores tabelados por Won (1986) (função do peso molecular)	Função do peso molecular
<b>Entalpia de vaporização</b>	Calculada em função da temperatura	Não calculada, pois se utilizou os parâmetros de solubilidade de Won (1986)	Não calculada, pois se utilizou os parâmetros de solubilidade de Won (1986)	Não explicitada a equação utilizada
<b>TIAC</b>	Eq. IV.6	Eq. IV.2	Eq. IV.2	Resolução da Eq. IV.1 através do cálculo de <i>flash</i>

Para efeito de observação qualitativa dos métodos foi realizada uma comparação entre eles (A e B, nas variantes B1 e B2) usando um banco de dados da literatura, constituído de 18 óleos de várias regiões geográficas. Os dados experimentais relevantes destes óleos são apresentados na Tabela IV.2. As composições detalhadas de todos os óleos podem ser encontradas nas respectivas referências. Para uma padronização do procedimento no cálculo da TIAC, a fim de excluir a influência da caracterização, mantendo o cálculo da TIAC na mesma fração para todos os óleos, o resíduo destes óleos foi estendido até a fração  $C_{38+}$ .

Tabela IV.2. Características dos óleos usados na comparação entre os métodos A, B1 e B2

Nº do óleo	Resíduo	Peso molecular do resíduo	Fração molar do resíduo	Referência
O1	C <sub>20+</sub>	446.0	0.3492	Pedersen <i>et al.</i> (1989)
O2	C <sub>10+</sub>	326.6*	0.6284	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O3	C <sub>10+</sub>	325.4*	0.6428	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O4	C <sub>10+</sub>	269.6*	0.6516	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O5	C <sub>10+</sub>	449.3*	0.7084	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O6	C <sub>10+</sub>	362.1*	0.6982	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O7	C <sub>10+</sub>	333.9*	0.6792	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O8	C <sub>10+</sub>	356.9*	0.6915	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)
O9	C <sub>40+</sub>	700.0	0.0313	Pan <i>et al.</i> (1997)
O10	C <sub>30+</sub>	578.0	0.3113	Hansen <i>et al.</i> (1988)
O11	C <sub>20+</sub>	489.0	0.5383	Hansen <i>et al.</i> (1988)
O12	C <sub>40+</sub>	800.0	0.0478	Pan <i>et al.</i> (1997)
O13	C <sub>10+</sub>	282.0	0.6589	Pan <i>et al.</i> (1997)
O14	C <sub>10+</sub>	346.0	0.6073	Pan <i>et al.</i> (1997)
O15	C <sub>30+</sub>	612.0	0.0843	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)
O16	C <sub>20+</sub>	423.0	0.3852	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)
O17	C <sub>20+</sub>	544.0	0.1701	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)
O18	C <sub>20+</sub>	473.0	0.3881	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)

\*Na referência é fornecido somente o peso molecular da fração C<sub>7+</sub>.

Para uma melhor visualização da aplicação da Eq. IV.6 no cálculo da TIAC (utilizando o método A), o seguinte rearranjo foi efetuado:

$$A = -\ln x_i^L - \frac{v_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{R \cdot T} \quad (\text{IV.20})$$

$$B = \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T_i^f} \cdot \left( \frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (\text{IV.21})$$

Calculando  $A$  e  $B$  para diversas temperaturas, para as frações mais pesadas do óleo, a temperatura mais alta para a qual  $B > A$  corresponde à TIAC. Para uma apreciação desta dependência da temperatura, expressa pelas Eqs. IV.20 e IV.21, alguns gráficos foram elaborados. Esses gráficos podem ser observados nas Figuras A.1 a A.3 no apêndice A. Observou-se uma quase independência do termo  $A$ , expresso pela Eq. IV.20, em relação à temperatura. Este comportamento se deve à compensação

observada entre o efeito da temperatura no numerador e no denominador de  $A$ , ambas funções da temperatura. É importante ressaltar que, ao utilizar esta desigualdade, é possível encontrar a temperatura de aparecimento da fase sólida resolvendo apenas uma inequação, sem a necessidade da realização de um teste de estabilidade, como é normalmente realizado.

A Tabela IV.3 apresenta a comparação entre os resultados experimentais e os obtidos utilizando os métodos A, B1 e B2. O primeiro fato relevante diz respeito à boa qualidade da simulação, a despeito de ser utilizado um método muito simples e para o qual não é necessária uma caracterização muito detalhada para a sua implementação.

Outro ponto importante é que a consideração de solução ideal e componente puro na fase sólida fornece resultados muito bons. Não há necessidade de considerar a fase sólida como solução real, diferente do que é normalmente empregado na literatura. Apesar de terem sido utilizadas correlações para o volume molar e para o parâmetro de solubilidade em função da temperatura, os resultados apresentados na Tabela IV.3 demonstram que esta consideração não é tão relevante. Ou seja, o erro é da mesma ordem de grandeza quando se desconsidera o efeito da temperatura e quando se considera os parâmetros somente como uma função do peso molecular. Como pode ser observado, os erros médios para todas as abordagens são bastante pequenos. Uma das razões para este bom desempenho diz respeito à nova sistemática de utilizar a caracterização de Pedersen *et al.* (1989), na qual a estimativa do peso molecular das frações é realizada pelo ajuste da Eq. IV.18 utilizando dados experimentais. Como a TIAC corresponde à maior temperatura na qual a igualdade expressa pela Eq. IV.2 ou desigualdade expressa pela Eq. IV.6 são satisfeitas, e este valor corresponde à fração de maior peso molecular, os resultados indicam que não é necessária uma extensão muito grande do resíduo, já que a maior fração utilizada no cálculo para todos os óleos foi a  $C_{38}$ , o que não pode ser considerada uma extensão muito grande do resíduo. Quando são analisados os erros individuais de cada método também se observa uma variação equitativa entre eles: para o método A, 5 óleos apresentaram o menor erro, 6 óleos para o método B1 e 7 óleos para o método B2. Para os óleos com a menor TIAC experimental, óleos 12 e 18, os melhores resultados foram obtidos pelo método B1. Neste caso observa-se que uma relação aparentemente generalizada em termos de peso molecular e número de átomos de carbono, como é o caso da Eq. IV.19, descreve

melhor o comportamento de sistemas nos quais a TIAC é menor, a despeito do ajuste do peso molecular realizado pela Eq. IV.18 ser conceitualmente mais embasado, haja vista que ele é característico de cada óleo.

Tabela IV.3. Comparação entre os resultados experimental e dos métodos A, B1 e B2

Óleo n°	Referência	TIAC experimental	Erro % Método A	Erro % Método B1	Erro % Método B2
O1	Pedersen <i>et al.</i> (1989)	298.15 K	4.65%	1.68%	3.93%
O2	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	309.15 K	1.25%	2.07%	0.41%
O3	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	306.15 K	2.24%	1.38%	1.14%
O4	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	311.15 K	0.92%	3.13%	0.54%
O5	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	309.15 K	1.25%	1.9%	0.56%
O6	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	310.15 K	0.60%	2.53%	0.08%
O7	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	305.15 K	2.57%	0.97%	1.56%
O8	Elsharkawy <i>et al.</i> (2000)	306.15 K	1.91%	1.39%	1.10%
O9	Pan <i>et al.</i> (1997)	318.9 k	1.22%	4.73%	2.11%
O10	Hansen <i>et al.</i> (1988)	308.15 k	1.57%	0.9%	1.26%
O11	Hansen <i>et al.</i> (1988)	314.15 K	0.37%	3.4%	1.16%
O12	Pan <i>et al.</i> (1997)	295.90 K	6.12%	2.3%	5.03%
O13	Pan <i>et al.</i> (1997)	313.2 K	0.06%	3.3%	1.01%
O14	Pan <i>et al.</i> (1997)	313.1 K	0.67%	3.3%	1.43%
O15	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)	304.15 K	1.92%	0.25%	1.06%
O16	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)	313.15 K	1.01%	3.27%	1.80%
O17	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)	311.15 K	0.92%	2.86%	0.47%
O18	Lira-Galeana <i>et al.</i> (1996)	295.15 K	5.37%	3.1%	4.74%
Erro Percentual Médio			1.94%	2.36%	1.63%

#### IV.4 Comparação com o método de Won (1986)

Para efeito de avaliação da qualidade dos métodos apresentados buscou-se compará-los com o método de Won (1986), que foi o primeiro método a trabalhar com coeficientes de atividades calculados a partir da teoria da solução regular. Hansen *et al.* (1988) utilizaram o método de Won para obter a TIAC de alguns óleos em seu trabalho. A Tabela IV.4 mostra a comparação dos resultados de TIAC calculadas utilizando o método de Won (1986) [obtidos de Hansen *et al.* (1988)] com os métodos A, B1 e B2 apresentados no presente trabalho.

Tabela IV 4. Comparação entre método de Won (1986) e os métodos A, B1 e B2

Óleo	TIAC exp.	Método de Won (1986)		Método A		Método B1		Método B2	
		TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)
O10	308.15	355	15.2	314	1.57	305.4	0.9	312	1.26
O11	314.15	361	14.9	313	0.37	303.5	3.4	310.5	1.16

Como pode ser visto na Tabela IV.4, as novas abordagens sugeridas nesse trabalho, apesar de serem métodos muito mais simples e de mais fácil resolução do que o método de Won (1986) (que utiliza um método iterativo para resolução de um *flash* trifásico), apresentam resultados muito mais próximos à TIAC experimental para os óleos em que foi possível realizar a comparação.

## IV.5 Conclusões

Utilizando-se um banco de dados da literatura constituído de dezoito óleos de várias regiões geográficas, o cálculo da TIAC foi realizado e comparado com dados experimentais, considerando-se um método de coeficiente de atividade com o uso da teoria da solução regular assim como Won (1986). Foi constatado que não existe melhoria significativa no resultado final quando se considera o parâmetro de solubilidade e o volume molar como sendo funções da temperatura e do peso molecular da fração, ao invés da consideração original da dependência apenas do peso molecular. Este estudo indica que a consideração de idealidade para a fase sólida, diferentemente do que é apresentado em boa parte da literatura, se constitui em uma boa aproximação para o cálculo da TIAC, obtendo-se resultados muito próximos dos valores experimentais. Outro resultado importante é a boa qualidade do resultado da simulação da TIAC mesmo quando se considera um detalhamento do resíduo apenas até a fração C<sub>38</sub>. Foi possível verificar que bons resultados podem ser atingidos através de cálculos

simples e sem a necessidade de uma caracterização muito detalhada nem de muitos dados experimentais. Foi possível encontrar a temperatura de aparecimento da fase sólida resolvendo apenas uma inequação, sem a necessidade da realização de um teste de estabilidade e sem a necessidade de utilização de *softwares* comerciais. Comparando-se com o método de Won (1986) foi possível notar que as abordagens desenvolvidas no presente trabalho apresentaram resultados consideravelmente superiores, sendo muito mais próximos dos valores experimentais do que os valores calculados a partir do método de Won (1986), apesar de se tratarem de abordagens muito mais simples.

#### **IV.6 Referências bibliográficas**

Coutinho, J. A. P. Predictive Local Composition Models: NRTL and UNIQUAC and Their Application to Model Solid–Liquid Equilibrium of n-Alkanes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 447-457, 1999.

Dalirsefat, R.; Feyzi, F. A Thermodynamic Model for Wax Deposition Phenomena. **Fuel**, v. 86, p. 1402-1408, 2007.

Daridon, J. L., Pauly, J., Milhet, M. High Pressure Solid–Liquid Phase Equilibria in Synthetic Waxes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 18, p. 4458-4461, 2002.

Elsharkawy, A. M., Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A. Wax Deposition from Middle East Crudes. **Fuel**, v. 79, p. 1047-1055, 2000.

Hansen, J. H., Fredenslund, A. A., Pedersen, K. S., Ronningsen, H. P. A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. **AIChE Journal**, v.34, p. 1937-1942, 1988.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. **AIChE Journal**, v. 42, p. 239-248, 1996.

Moradi, G., Mohadesi, M.; Moradi, M. R. Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural networks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 108, p. 74-81, 2013.

Morgan, D. L., Kobayashi, R. Extension of Pitzer CSP Models for Vapor Pressures and Heats of Vaporization to Long-Chain Hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 51-87, 1994.

Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P. Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation Experimental Data and Model Results. **SPE Production & Facilities**, 1997.

Pedersen, K. S., Fredenslund, A. A., Thomassen, P. Properties of Oils and Natural Gases. **Gulf Publishing Company**, 1989.

Pedersen, K. S., Christensen, P. L., Shaikh, J. A. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. **CRC Press**, 2006.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3ed., **Prentice-Hall**. 1998.

Rodrigues E. A., Teixeira, R. A., Costa, G. M. N. Influência da Caracterização do Óleo no Cálculo da TIAC Utilizando o Método de Won. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2006.

Spencer, C. F., Danner, R. P. Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, p. 236-241, 1972.

Vafaie-Sefti, M., Mousavi-Dehghani, S. A., Bahar, M. M. Modification of Multi- Solid Phase Model for Prediction of Wax Precipitation: a New and Effective Solution Method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 65-80, 2000.

Won, K. W. Thermodynamic for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 265-279, 1986.

# CAPÍTULO V - MÉTODO DE PREDIÇÃO DA TIAC COM CÁLCULO PARA ESTIMATIVA DE ANÁLISE PNA

---

## Resumo

No capítulo IV foi apresentado um modelo de coeficiente de atividade utilizando a teoria da solução regular para assim como no modelo de Won (1986). Numa das versões do modelo do capítulo anterior a entalpia de vaporização, o volume molar e os parâmetros de solubilidade eram assumidos dependentes da temperatura e a fase sólida considerada como sólido puro. Nesse capítulo é apresentado outro modelo, que também utiliza a teoria da solução regular para obtenção dos coeficientes de atividade. Diferentemente do modelo apresentado anteriormente, esse novo modelo avalia a composição da fase sólida, realizando para isso uma estimativa da análise composicional em termos de Parafinas, Naftênicos e Aromáticos (análise PNA). São apresentadas e avaliadas três abordagens:

- as fases líquida e sólida consideradas ideais (método M1);
- a fase líquida considerada não ideal e a sólida considerada ideal (método M2);
- as fases líquida e sólida consideradas não ideais (método M3).

Os resultados são avaliados através da comparação para 18 óleos, utilizando dados da literatura. Para a realização das estimativas da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) a partir do modelo desenvolvido é suficiente conhecer a fração molar e o peso molecular de cada fração do petróleo pelo menos até a fração  $C_{7+}$ , situação em que a extensão do resíduo pode ser feita através do método de Pedersen *et al.* (1989). Obteve-se um desvio médio absoluto percentual de cerca de 2-3% para a TIAC.

## V.1 Introdução

A maioria dos óleos contém hidrocarbonetos pesados que a baixas temperaturas podem precipitar, formando uma fase sólida parafínica que pode causar obstrução das tubulações e equipamentos de processo (Hansen *et al.*, 1988). As partículas de parafina sólida em suspensão conduzem a um aumento na viscosidade aparente do óleo e, assim, afetam as propriedades de escoamento (Pedersen *et al.*, 2006). Como pode ser visto no capítulo II dessa dissertação, vários pesquisadores nos últimos anos têm despendido esforços na tentativa de encontrar um modelo adequado para a previsão dessa precipitação. No entanto, as investigações têm sido direcionadas para diferentes aspectos, tais como a modelagem mais minuciosa da não idealidade da fase sólida (Coutinho, 1998), modelos que envolvem a influência da pressão na quantidade de parafina precipitada (Pan *et al.*, 1997), modelos que utilizam a suposição de idealidade (Erickson *et al.*, 1993) e modelos que utilizam equações de estado (Brow *et al.*, 1994). Por outro lado, numerosos modelos não são testados com uma variedade de óleos (Chen e Zhao, 2006) ou, geralmente, não são preditivos ou requerem abordagens mais complexas, como por exemplo testes de estabilidade de fase (Lira-Galeana *et al.*, 1996). Mesmo com todos os esforços de pesquisa realizados nessa área nos últimos anos, não se pode afirmar que existe um modelo ou método consagrado para a previsão da precipitação de parafinas. A precipitação de parafinas é considerada um fenômeno de grande importância, e ainda deve ser fonte de trabalho de pesquisadores da área, buscando aperfeiçoar e atender o interesse industrial.

O objetivo do presente capítulo é propor um novo modelo para precipitação de parafinas, através do cálculo da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais). No modelo proposto assim como no modelo de Won (1986) o pressuposto de que as fases sólida e líquida seguem a teoria da solução regular é mantido. No entanto, ao contrário do modelo de Won (1986), tanto a entalpia de vaporização como o volume molar dos componentes individuais não são considerados dependentes do peso molecular unicamente, como considerado no modelo original de Won (1986), mas também funções da temperatura, da mesma forma os parâmetros de solubilidade também são função da temperatura. Outra diferença importante é a estimativa de uma

análise PNA (Parafinas, Naftênicos e Aromáticos) para cada fração. Portanto, o modelo proposto nesse capítulo considera a necessidade potencial de diferenciar os componentes que constituem a fase sólida daqueles que não fazem parte dessa fase. O método de Pedersen *et al.* (1989) de caracterização é usado para calcular a composição do resíduo estendido. A Tabela V.1 compara o modelo de Won (1986) (que foi o primeiro modelo a utilizar a teoria da solução regular para encontrar o coeficiente de atividade na modelagem de precipitação de parafinas) com o método proposto nesse capítulo.

Tabela V.1. Comparação entre o modelo proposto e o modelo original de Won (1986)

	<b>Modelo proposto</b>	<b>Modelo de Won (1986)</b>
<b>Objetivo</b>	Calcular a TIAC	Obter a curva de equilíbrio
<b>Modelagem</b>	Teoria da solução regular	Teoria da solução regular
<b>Cálculo do volume molar da fase líquida</b>	$v_i^L = \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot Z_{RA_i}^{[1+(1-T_{ci})^{2/7}]}$ $Z_{RA_i} = 0.309816 - Z_b \cdot v_{ci}^{1/3}$	$d_{25_i}^L = 0.8155 - \frac{13.06}{MW_i} + 0.6272 \cdot 10^{-4} \cdot MW_i$ $v_i^L = \frac{MW_i}{d_{25_i}^L}$
<b>Cálculo do volume molar da fase sólida</b>	$v_i^S = \frac{MW_i}{\rho_i^S}$ $\rho_i^S = 836.93317 + 0.01446 \cdot MW_i - \frac{1.56856 \cdot 10^4}{MW_i}$	$v_i^S = v_i^L$
<b>Diferenciação entre parafinas, naftênicos e aromáticos</b>	Estimativa da análise PNA	Não realizada
<b>Entalpia de vaporização</b>	Função da temperatura	Não explicitada
<b>Obtenção da TIAC</b>	Cálculo objetivo resolvendo uma equação	Cálculo complexo de <i>flash</i> trifásico

## V.2 Modelagem matemática

### V.2.1 Critério e equação de equilíbrio termodinâmico

O critério de equilíbrio de fases expresso em termos de fugacidade permite escrever a Eq. V.1 como condição para a existência de uma fase sólida:

$$f_i^S < f_i^L \quad (\text{V.1})$$

onde  $f_i$  indica a fugacidade da componente  $i$  e os sobrescritos  $S$  e  $L$  referem-se às fases sólida e líquida, respectivamente. A partir da desigualdade das fugacidades entre uma fase líquida (óleo) e uma fase sólida (parafina) expressa pela Eq. V.1, e supondo que o calor específico da fase sólida é o mesmo da fase líquida, obtém-se a seguinte expressão (Prausnitz *et al.*, 1998):

$$\ln\left(\frac{x_i^S \cdot \gamma_i^S}{x_i^L \cdot \gamma_i^L}\right) < \left[\frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (\text{V.2})$$

onde  $x_i$  denota a fração molar do componente  $i$ ,  $\gamma_i$  designa o coeficiente de atividade do componente  $i$ ,  $\Delta H_i^f$  designa a entalpia de fusão do componente  $i$  e  $T_i^f$  é a temperatura de fusão do componente. Won (1986) utilizou a teoria da solução regular para a descrição da não-idealidade das fases, o que significa que os coeficientes de atividade são determinados a partir dos parâmetros de solubilidade dos componentes individuais. O modelo aqui desenvolvido, assim como o de Won (1986), consideram o pressuposto de que as fases sólida e líquida seguem a teoria solução regular. Com este pressuposto, a desigualdade expressa pela Eq. V.2 pode ser escrita como:

$$\ln \frac{x_i^S}{x_i^L} + \frac{v_i^S \cdot (\bar{\delta}^S - \delta_i^S)^2}{R \cdot T} - \frac{v_i^L \cdot (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{R \cdot T} < \frac{\Delta H_i^f}{R \cdot T_i^f} \cdot \left(\frac{T_i^f}{T} - 1\right) \quad (\text{V.3})$$

onde  $\delta_i$  é o parâmetro de solubilidade do componente  $i$ ,  $V_i$  é o volume molar do componente  $i$  e  $\bar{\delta}$  é o parâmetro de solubilidade médio da mistura. A TIAC é a

temperatura mais elevada que resulta da aplicação da Eq. V.3 para cada um dos componentes individualmente. O parâmetro de solubilidade médio da mistura é expresso como uma função da fração volumétrica  $\phi_i$  por:

$$\bar{\delta} = \sum_i \delta_i \cdot \phi_i \quad (\text{V.4})$$

### V.2.2 Cálculo dos volumes molares

Para calcular a TIAC através da abordagem proposta nesse capítulo, o volume molar do componente  $i$  na fase líquida pode ser calculado com as Eqs. V.5 e V.6 (Spencer e Danner 1972):

$$v_i^L = \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot Z_{RA_i}^{[1+(1-T_{ri})^{2/7}]} \quad (\text{V.5})$$

onde  $Z_{RA}$  é o fator de compressibilidade de Rackett, que está correlacionado com o volume crítico ( $v_{ci}$ ) através da relação proposta por Rogalski e Neau (1990):

$$Z_{RA_i} = 0.309816 - Z_b \cdot v_{ci}^{1/3} \quad (\text{V.6})$$

onde  $T_{ci}$  é a temperatura crítica do componente  $i$  (K),  $v_{ci}$  é o volume molar crítico do componente  $i$  (cm<sup>3</sup>/mol),  $P_{ci}$  é a pressão crítica do componente  $i$  (atm) e  $T_{ri}$  é a temperatura reduzida,  $T_{ri} = T/T_{ci}$ . O parâmetro  $Z_b$ , cujos valores foram obtidos em Derakhshan e Shariati (2012), é igual a 0.00632518 para alcanos, 0.00605966 para naftênicos e 0.00658328 para os compostos aromáticos. O volume crítico foi encontrado a partir de valores generalizados encontrados na literatura (Riazi e Al-Sahhaf, 1995).

A fase sólida é assumida ser incompressível, e a densidade dessa fase é calculada pela seguinte equação (Derakhshan e Shariati, 2012):

$$\rho_i^S = 836.93317 + 0.01446 \cdot MW_i - \frac{1.56856 \cdot 10^4}{MW_i} \quad (\text{V.7})$$

onde  $\rho_i^s$  é a densidade do componente  $i$  na fase sólida em  $\text{kg/m}^3$  e  $MW_i$  é o peso molecular do respectivo componente  $i$ .

### V.2.3 Cálculo dos parâmetros de solubilidade, entalpias de vaporização e fusão e temperatura de fusão

A fim de obter os parâmetros de solubilidade das fases líquida e sólida como função da temperatura, as próprias definições foram usadas no cálculo desses parâmetros, expressas por (Prausnitz *et al.*, 1998):

$$\delta_i^L = \left( \frac{\Delta H_i^{\text{vap}} - R \cdot T}{v_i^L} \right)^{1/2} \quad (\text{V.8})$$

$$\delta_i^S = \left( \frac{\Delta H_i^{\text{vap}} + \Delta H_i^f - R \cdot T}{v_i^S} \right)^{1/2} \quad (\text{V.9})$$

onde  $\Delta H_i^{\text{vap}}$  e  $\Delta H_i^f$  são as entalpias de vaporização e de fusão do componente  $i$ , respectivamente. A dependência da entalpia de vaporização com a temperatura é expressa pela Eq. V.10 (Morgan e Kobayashi 1994):

$$\Delta H_i^{\text{vap}} / R \cdot T_{ci} = \Delta H_i^{(0)} + \omega_i \cdot \Delta H_i^{(1)} + \omega_i^2 \cdot \Delta H_i^{(2)} \quad (\text{V.10})$$

onde  $\omega_i$  é o fator acêntrico do componente  $i$ . Os vários termos da equação,  $\Delta H_i^{(0)}, \Delta H_i^{(1)}, \Delta H_i^{(2)}$  (obtidos através das Eqs. IV.11, IV.12 e IV.13 apresentadas no capítulo IV), são expressos como uma função de  $\alpha_i$ , que é definido pela Eq. V.11:

$$\alpha_i = \left( 1.0 - \frac{T}{T_{ci}} \right) \quad (\text{V.11})$$

onde  $T$  é a temperatura e  $T_{ci}$  é a temperatura crítica do componente  $i$ .

A temperatura de fusão e a entalpia de fusão do componente  $i$  são calculadas pelo modelo de Won (1986):

$$\Delta H_i^f = 0.1426 \cdot MW_i \cdot T_i^f \quad (\text{V.12})$$

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617 \cdot MW_i - \frac{20172.0}{MW_i} \quad (\text{V.13})$$

#### V.2.4 Estimativa da distribuição PNA das frações de petróleo

De acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura, a fase sólida consiste, principalmente, de parafinas. Pan *et al.* (1997) constataram através de análise que a altas temperaturas a fase sólida consiste essencialmente de n-parafinas, tendo uma contribuição de naftênicos a baixas temperaturas. Segundo Pedersen *et al.* (2006), as partículas da fase sólida são essencialmente parafinas normais e parafinas ligeiramente ramificadas, mas também naftênicos com longas cadeias parafínicas podem participar na formação do sólido. Pedersen *et al.* (1989) afirmam que os principais componentes da fase sólida são n-alcanos numa proporção que pode atingir 95%.

Como observado nas informações apresentadas no capítulo II, uma boa modelagem da precipitação de parafinas está fortemente ligada à qualidade da caracterização do óleo. Uma dos critérios importantes dessa caracterização é a análise PNA, que distingue a quantidade de Parafinas, de Naftênicos e de Aromáticos em cada fração TBP (*True Boliling Point*, ponto de ebulição verdadeiro) do petróleo. Através da análise PNA pode-se determinar os componentes que são considerados como formadores da fase sólida (por exemplo, considerar a fase sólida formada somente por parafinas). Porém, é difícil se obter óleos com dados de análise PNA experimental disponíveis. Quando não há disponibilidade da análise PNA é possível se realizar uma estimativa da distribuição PNA de cada fração do petróleo. Os procedimentos de caracterização da análise PNA foram usados com base nos métodos apresentados por Pedersen *et al.* (1989). Naqueles casos em que a análise PNA não está disponível (todos os 18 óleos utilizados neste trabalho), a distribuição PNA de uma determinada fração de TBP é estimada. Neste método, a primeira propriedade a ser calculada é o índice de refração,  $n$ , de cada fração TBP. O índice de refração é um parâmetro útil para estimar a composição e a qualidade de frações de petróleo. O índice de refração de cada fração TBP é calculado a partir do peso específico ( $SG$ ) e da temperatura de ebulição normal ( $T_b$ ), utilizando as seguintes correlações (Pedersen *et al.*, 1989):

$$n = \left( \frac{1 + 2 \cdot I}{1 - I} \right)^{0.5} \quad (\text{V.14})$$

onde  $I$  é um fator de caracterização que é encontrado com base na Eq. V.15 (Riazi e Daubert, 1980):

$$I = 0.3773 \cdot T_b^{-0.02269} \cdot SG^{0.9182} \quad (\text{V.15})$$

Neste trabalho os dados de ponto de ebulição ( $T_b$ ) médio de cada pseudocomponente (fração de petróleo), necessários para a estimativa da análise PNA, foram obtidos a partir de valores generalizados disponíveis na literatura (Katz e Firoozabadi, 1978).

Para determinar o peso específico ( $SG$ ) das frações do resíduo também foi utilizada uma correlação com o número de átomos de carbono da fração ( $C_{N_i}$ ), expressa pela Eq. V.16. Para os óleos em que havia dados experimentais de  $SG$  disponíveis foi obtida uma correlação específica para determinar o  $SG$  de cada fração do resíduo do óleo, obtendo as constantes  $E$  e  $F$  da correlação apresentada na Eq. V.16:

$$\ln SG_i = E + F \cdot C_{N_i} \quad (\text{V.16})$$

No entanto, para essa propriedade a maioria dos óleos não tinha os valores disponíveis e para eles foram utilizados os dados generalizados disponíveis na literatura (Katz e Firoozabadi, 1978).

Com base no índice de refração, na gravidade específica e no peso molecular, a distribuição de PNA (em base molar percentual:  $X^P$ ,  $X^N$ ,  $X^A$ ) pode ser estimada como descrito por Pedersen *et al.* (1989):

$$w = 2.51 \cdot (n - 1.4750) - SG + 0.8510 \quad (\text{V.17})$$

$$\beta = SG - 0.8510 - 1.11 \cdot (n - 1.4750) \quad (\text{V.18})$$

$$X^A = 430 \cdot w + 3660 / MW, \text{ para } w > 0 \quad (\text{V.19})$$

$$X^A = 670 \cdot w + 3660 / MW, \text{ para } w < 0 \quad (\text{V.20})$$

$$D = 820 \cdot \beta + 10000 / MW, \text{ para } \beta > 0 \quad (\text{V.21})$$

$$D = 1440 \cdot \beta + 10600 / MW, \text{ para } \beta < 0 \quad (\text{V.22})$$

$$X^N = D - X^A \quad (\text{V.23})$$

$$X^P = 100 - D \quad (\text{V.24})$$

As propriedades dos óleos utilizados neste trabalho, e suas referências, são apresentadas na Tabela IV.1, no capítulo IV.

### V.2.5 Caracterização das frações pesadas do petróleo

Para determinar a TIAC é necessário um processo para a caracterização das frações pesadas ( $C_{7+}$ ,  $C_{10+}$ ,  $C_{20+}$ ). A caracterização de Pedersen *et al.* (1989) foi utilizada:

$$\ln x_i = a_1 + a_2 \cdot C_{N_i} \quad (\text{V.25})$$

$$MW_i = a_8 + a_9 \cdot C_{N_i} \quad (\text{V.26})$$

onde  $x_i$ ,  $MW_i$  e  $C_{N_i}$  são a fração molar, o peso molecular e o número de carbonos da fração  $i$ , respectivamente.

A determinação das constantes  $a_8$  e  $a_9$  na Eq. V.26 foi realizada usando uma correlação específica para cada óleo, quando havia dados de pesos moleculares experimentais disponíveis para aquele óleo, tornando possível essa determinação. Este procedimento foi realizado para todos os óleos, exceto para os óleos O2 a O8, pois para esses óleos apenas os pesos moleculares das frações  $C_{7+}$  estavam disponíveis. Dessa forma, para os óleos O2 a O8 foram utilizados, para cada fração de número de carbonos, os valores de pesos moleculares generalizados obtidos a partir da literatura (Katz e Firoozabadi, 1978), logo para esses óleos a Eq. V.26 não foi utilizada.

Neste trabalho a análise composicional foi estendida até a fração  $C_{38}$  para os óleos selecionados. Como já mencionado, este procedimento é realizado através das Eqs. V.25 e V.26 (ou utilizando valores generalizados obtidos na literatura), e a determinação das constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_8$  e  $a_9$  das Eqs. V.25 e V.26 foi realizada a partir

dos dados experimentais disponíveis de cada óleo (constantes específicas para cada óleo), permitindo o cálculo da composição e do peso molecular das frações até  $C_{38}$ .

### V.2.6 Cálculo das propriedades (peso específico, densidade API, temperatura e pressão críticas e fator acêntrico) das frações de petróleo com análise PNA

Com a análise PNA estimada para cada fração e a caracterização do óleo realizada, a próxima etapa consiste na utilização das equações para obtenção de um novo valor de  $SG$  para as frações, detalhado em termos de análise PNA. Neste caso se diferencia entre os compostos parafínicos (sobrescrito  $P$ ), naftênicos (sobrescrito  $N$ ) e aromáticos (sobrescrito  $A$ ):

$$SG_i^{P*} = 1.0 \quad (V.27)$$

$$SG_i^{N*} = 1.12 \cdot SG_i^{P*} \quad (V.28)$$

$$SG_i^{A*} = [1.21 + .0,005 \cdot (C_{N_i} - 6)] \cdot SG_i^{P*} \quad (V.29)$$

$$FSG_i = SG_i^{P*} \cdot X_i^P + SG_i^{N*} \cdot X_i^N + SG_i^{A*} \cdot X_i^A \quad (V.30)$$

$$SG_i^P = \frac{SG_i^{P*} \cdot SG_i}{FSG_i} \quad (V.31)$$

$$SG_i^N = \frac{SG_i^{N*} \cdot SG_i}{FSG_i} \quad (V.32)$$

$$SG_i^A = \frac{SG_i^{A*} \cdot SG_i}{FSG_i} \quad (V.33)$$

onde  $SG_i$  é o peso específico do pseudocomponente  $i$ , e  $SG_i^P$ ,  $SG_i^N$  e  $SG_i^A$  são as gravidades específicas dos componentes parafínicos, naftênicos e aromáticos, respectivamente, do pseudocomponente (fração)  $i$ . A partir dos valores de  $SG_i^P$ ,  $SG_i^N$  e  $SG_i^A$  é possível encontrar as densidades, expressas em termos de  $^{\circ}API$ , correspondentes a parafinas, naftênicos e aromáticos de cada fração, através das Eqs. V34 a V.36. Desta maneira é possível encontrar os valores de propriedades como temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico referentes a parafinas, naftênicos e aromáticos de cada fração.

$$API^P = \frac{141.5}{SG_i^P} - 131.5 \quad (V.34)$$

$$API^N = \frac{141.5}{SG_i^N} - 131.5 \quad (V.35)$$

$$API^A = \frac{141.5}{SG_i^A} - 131.5 \quad (V.36)$$

As propriedades críticas e o fator acêntrico são utilizados no cálculo do volume molar da fase líquida e da entalpia de vaporização, necessários para o cálculo do parâmetro de solubilidade. As propriedades críticas e o fator acêntrico das contribuições parafínicas, naftênicas e aromáticas de cada fração são calculadas pelas equações a seguir. Para cada uma delas  $T_b$  expressa a temperatura de ebulição da fração e  $API$  deve ser detalhada para as contribuições parafínica, naftênica e aromática. Desta maneira é possível determinar o valor da temperatura crítica, da pressão crítica e do fator acêntrico de cada contribuição de cada fração.

Usando as correlações de Cavett (1964) modificadas por Pedersen *et al.* (1983, 1984), tem-se:

$$\begin{aligned} T_c = & 768.071 + 1.7134 \cdot T_b - 0.10834 \cdot 10^{-2} \cdot T_b^2 + \\ & + 0.3889 \cdot 10^{-6} \cdot T_b^3 - 0.89213 \cdot 10^{-2} \cdot T_b \cdot API + \\ & + 0.53095 \cdot 10^{-6} \cdot T_b^2 \cdot API + 0.32712 \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 \cdot API^2 \end{aligned} \quad (V.37)$$

$$\begin{aligned} \log_{10} P_c = & 2.829 + 0.9412 \cdot 10^{-3} \cdot T_b - 0.30475 \cdot 10^{-5} \cdot T_b^2 + 0.15141 \cdot 10^{-8} \cdot T_b^3 - \\ & - 0.208763 \cdot 10^{-4} \cdot T_b \cdot API + 0.11048 \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 \cdot API + \\ & + 0.1395 \cdot 10^{-9} \cdot T_b^2 \cdot API^2 - 0.4827 \cdot 10^{-7} \cdot T_b \cdot API^2 \end{aligned} \quad (V.38)$$

Para o cálculo do fator acêntrico a correlação de Kesler e Lee (1976) é utilizada. Para  $T_{br} < 0.8$ :

$$\omega = \frac{\ln P_{br} - 5.92714 + \frac{6.09649}{T_{br}} + 1.28862 \cdot \ln T_{br} - 0.169347 \cdot T_{br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.472 \cdot \ln T_{br} + 0.43577 \cdot T_{br}^6} \quad (V.39)$$

e para  $T_{br} > 0.8$ :

$$\omega = -7.904 + 0.1352 \cdot K - 0.007465 \cdot K^2 + 8.359 \cdot T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063 \cdot K}{T_{br}} \quad (\text{V.40})$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_C} \quad (\text{V.41})$$

$$K = \frac{T_b^{1/3}}{SG} \quad (\text{V.42})$$

### V.2.7 Determinação das frações parafínicas na fase sólida

Em equilíbrio sólido-líquido a fase mais pesada (sólida) é constituída por parafinas pesadas (Pedersen *et al.*, 2006). A fase mais leve (líquida) contém a maior parte de parafinas leves, naftênicos e aromáticos. O problema a ser resolvido é determinar quais as frações parafínicas que prevalecem na fase sólida. Uma análise sistemática do desempenho dos óleos selecionados mostrou que, em média, em todos os óleos analisados uma fase sólida constituída por parafinas de  $C_{35}$  a  $C_{38}$  é a mais apropriada (todos os gráficos que corroboram essa análise seguem no apêndice B, desse trabalho). Alguns desses gráficos podem ser vistos na Figura V.1. Como pode ser visto, para todos os óleos a mesma tendência é seguida: a consideração da fase sólida contendo parafinas a partir de  $C_{15}$  leva a um maior erro em relação à TIAC, e a consideração da fase sólida contendo parafinas a partir de  $C_{35}$  leva a um menor erro em relação à TIAC. Para a realização dessa análise as fases líquida e sólida foram consideradas ideais.

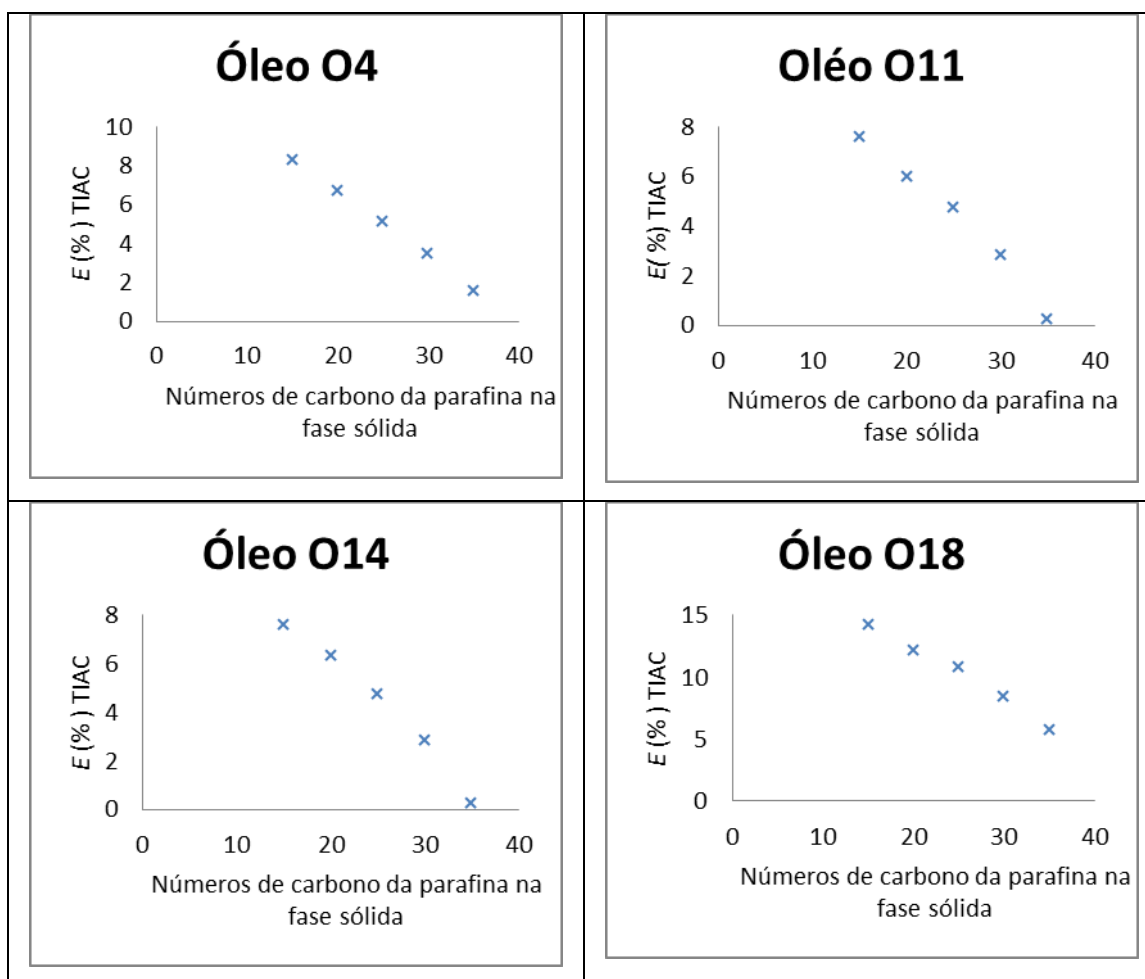


Figura V.1. Gráficos do erro percentual da TIAC *versus* número de átomos de carbono de parafina na fase sólida.

Portanto, a Figura V.2 esquematiza o sistema de equilíbrio sólido-líquido considerado nesse trabalho. Como pode ser observado, após as análises realizadas, foi considerado que a fase sólida é constituída apenas das parafinas mais pesadas ( $C_{35}$  a  $C_{38}$ ), enquanto a fase líquida contém as parafinas mais leves, naftênicos e aromáticos.

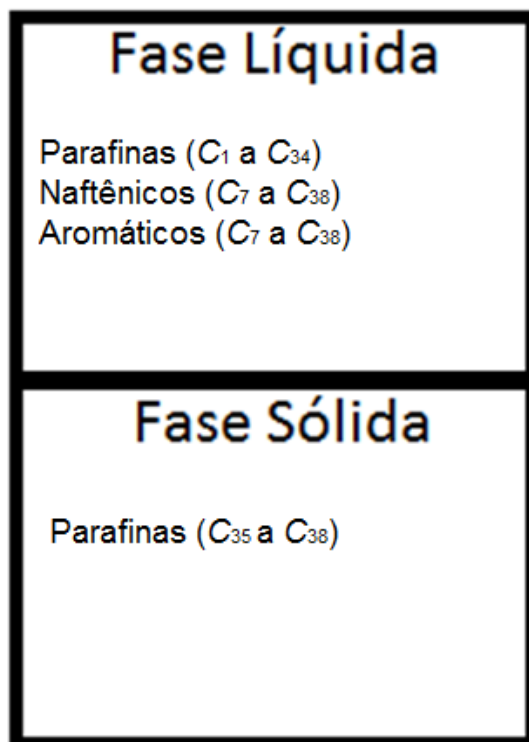


Figura V.2. Equilíbrio sólido-líquido considerado na modelagem.

### V.2.8 Cálculo dos parâmetros de solubilidade para a fase líquida como solução não ideal

Conforme colocado anteriormente, sob a ótica dos métodos apresentados neste capítulo, três abordagens foram utilizadas:

- Método M1 - Considera as fases líquida e sólida como soluções ideais. Nesta abordagem, o segundo e terceiro termos no lado esquerdo da Eq. V.3 são iguais a zero;
- Método M2 - A fase sólida é considerada uma solução ideal e a fase líquida é considerada uma solução não ideal. Nesta abordagem apenas o segundo termo do lado esquerdo da Eq. V.3 é zero;
- Método M3 - Nessa última abordagem as fases sólida e líquida são consideradas como soluções não ideais. Portanto, a Eq. V.3 é resolvida na sua integralidade.

Para os métodos M2 e M3, como foi considerado que a fase líquida consiste em parafinas, naftênicos e aromáticos, as Eqs. V.43 a V.52 foram utilizadas para os cálculos dos parâmetros de solubilidade da fase líquida. Desta forma, para calcular o parâmetro

de solubilidade médio dessa fase para cada temperatura é necessário considerar a contribuição de cada composto. As Eqs. V.43, V.44 e V.45 são utilizadas para calcular as frações volumétricas de cada fração de número de carbonos separadamente para as contribuições aromática, naftênica e parafínica, respectivamente. As Eqs. V.46, V.47 e V.48 são utilizadas para calcular as contribuições aromáticas, naftênicas e parafínicas, respectivamente, para o parâmetro de solubilidade da fase líquida para cada temperatura. As Eqs. V.49, V.50 e V.51 são utilizadas para calcular as contribuições aromáticas, naftênicas e parafínicas, respectivamente, para o volume molar da fase líquida para cada temperatura. Por fim, a Eq. V.52 é utilizada para o cálculo do parâmetro de solubilidade médio da fase líquida.

$$\phi_i^A = \frac{v_i^A \cdot X_i^A \cdot x_i}{\sum v_i^A \cdot X_i^A \cdot x_i} \quad (\text{V.43})$$

$$\phi_i^N = \frac{v_i^N \cdot X_i^N \cdot x_i}{\sum v_i^N \cdot X_i^N \cdot x_i} \quad (\text{V.44})$$

$$\phi_i^P = \frac{v_i^P \cdot X_i^P \cdot x_i}{\sum v_i^P \cdot X_i^P \cdot x_i} \quad (\text{V.45})$$

$$\delta_L^A = \sum_{C_7}^{C_{38}} \phi_i^A \cdot \delta_i^A \quad (\text{V.46})$$

$$\delta_L^N = \sum_{C_7}^{C_{38}} \phi_i^N \cdot \delta_i^N \quad (\text{V.47})$$

$$\delta_L^P = \sum_{C_1}^{C_{34}} \phi_i^P \cdot \delta_i^P \quad (\text{V.48})$$

$$v_L^A = \sum_{C_7}^{C_{38}} v_i^A \cdot X_i^A \cdot x_i \quad (\text{V.49})$$

$$v_L^N = \sum_{C_7}^{C_{38}} v_i^N \cdot X_i^N \cdot x_i \quad (\text{V.50})$$

$$v_L^P = \sum_{C_1}^{C_{34}} v_i^P \cdot X_i^P \cdot x_i \quad (\text{V.51})$$

$$\bar{\delta}^L = \frac{v_L^A \cdot \delta_L^A + v_L^N \cdot \delta_L^N + v_L^P \cdot \delta_L^P}{v_L^A + v_L^N + v_L^P} \quad (\text{V.52})$$

onde  $X_i^A$ ,  $X_i^N$  e  $X_i^P$  são as porcentagens molares de aromáticos, naftênicos e parafinas (obtidos através das Eqs. V.14 a V.24) para cada pseudocomponente,  $x_i$  é a fração molar do pseudocomponente,  $v_i^A, v_i^N$  e  $v_i^P$  são os respectivos volumes molares para aromáticos, naftênicos e parafinas que formam o pseudocomponente (calculados pela Eq. V.5), e  $\delta_L^A, \delta_L^N, \delta_L^P$  e  $v_L^A, v_L^N, v_L^P$  são os parâmetros de solubilidade e o volumes molares de parafinas, naftênicos e aromáticos na fase líquida para uma dada temperatura (por isso, deve ser notado que  $v$  e  $\delta$  são dependentes da temperatura).

É importante destacar que para as parafinas as somas das Eqs. V.48 e V.51 devem ser estendidas de  $C_1$  a  $C_{34}$ , ao passo que para naftênicos e aromáticos elas devem ser estendidas de  $C_7$  a  $C_{38}$ . Portanto, para frações de  $C_1$  a  $C_6$  o parâmetro de solubilidade médio da mistura é calculado somente para parafinas. Para frações de  $C_{35}$  a  $C_{38}$  (frações presentes em ambas as fases em equilíbrio), o parâmetro de solubilidade médio para cada pseudocomponente na fase líquida ( $\delta_i^L$ ) é calculado a partir dos valores dos parâmetros de solubilidade dos naftênicos e aromáticos, tal como exemplificado pela Eq. V.53 para a fração  $C_{38}$ :

$$\delta_{C_{38}}^L = \frac{v_{C_{38}}^A \cdot \delta_{C_{38}}^A \cdot X_{C_{38}}^A + v_{C_{38}}^N \cdot \delta_{C_{38}}^N \cdot X_{C_{38}}^N}{v_{C_{38}}^A \cdot X_{C_{38}}^A + v_{C_{38}}^N \cdot X_{C_{38}}^N} \quad (V.53)$$

Como a fase sólida é constituída somente de parafinas, o parâmetro de solubilidade médio da fase sólida é calculado de forma mais simples, utilizando a equação V. 54:

$$\bar{\delta}^S = \sum_i \delta_i^S \cdot \phi_i^S \quad (V.54)$$

### V.2.9 Resumo das etapas de cálculo e seu algoritmo

O objetivo deste trabalho é prever a TIAC e a composição das fases líquida e sólida em equilíbrio sem que exista uma análise PNA disponível. Os vários passos necessários para estes cálculos são resumidos a seguir.

O primeiro passo é determinar as constantes das Eqs. V.25 e V.26 e caracterizar o óleo, estendendo a descrição do resíduo até a fração especificada (seção V.2.5). Uma vez que a análise PNA não esteja disponível, o passo seguinte consiste na sua estimativa (seção V.2.4). Portanto, nesta etapa são determinadas as composições (em % molar) parafínica (P), naftênica (N) e aromática (A) de cada fração TBP já caracterizada. Para realizar estes cálculos é necessário obter os valores de  $SG$  (possivelmente utilizando a Eq. V.16),  $T_b$  e utilizar as Eqs. V.14 a V.24. Em seguida é necessário calcular as propriedades (temperatura e pressão) críticas para cada parafínicos, naftênicos e aromáticos (Eqs. V.27 a V.40), calcular os volumes molares (Eqs. V.5 a V.7) e as entalpias de vaporização e fusão (Eqs. V.10 a V.13), os parâmetros de solubilidade dos componentes (Eqs. V.8 a V.9), médio (Eqs. V.43 a V.52) e das frações líquidas (Eqs. V.53).

Após os cálculos de todos os parâmetros, o próximo passo é avaliar a Eq. V.3, para várias temperaturas, e a maior temperatura para qual a desigualdade é atendida será a TIAC. Para uma visualização mais objetiva de todo o procedimento realizado para a determinação da TIAC, um diagrama de blocos (Figura V.3) foi construído, resumindo as etapas necessárias ao modelo utilizado no presente trabalho.

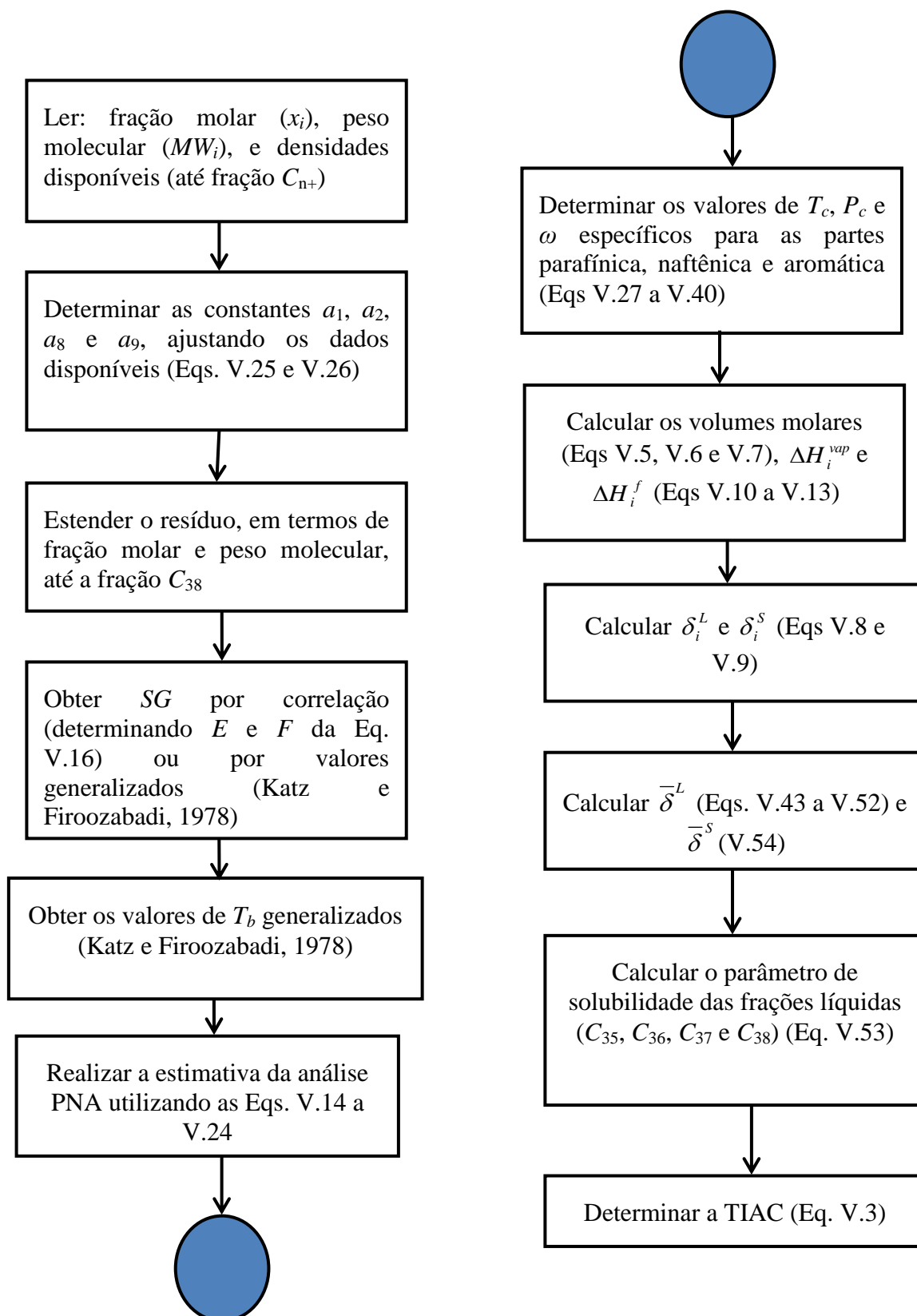


Figura V.3. Etapas para cálculo da TIAC.

### V.3 Resultados e discussão

Após as estimativas da distribuição de componentes (caracterização), da análise PNA e das propriedades dos componentes do óleo, a TIAC pode ser determinadas a partir dos 3 métodos: M1 (sólido e líquido, como as soluções ideais), M2 (sólido como solução ideal e líquido como solução não ideal) e M3 (sólido e líquido como soluções não ideais), através da solução da Eq. V.3. A Tabela IV.1 (capítulo IV) apresenta as fontes bibliográficas dos dados dos óleos utilizados nesse trabalho. A Tabela V.2 apresenta a comparação da TIAC prevista com os correspondentes valores relatados na literatura, onde o erro percentual absoluto é definido como:

$$E\% = \frac{|TIAC_{exp} - TIAC_{cal}|}{TIAC_{exp}} \cdot 100 \quad (V.55)$$

Tabela V.2. Comparação entre valores experimentais e calculados da TIAC

Óleo	Método M1			Método M2		Método M3	
	$TIAC_{exp}$	$TIAC_{cal}$	$E\%$	$TIAC_{cal}$	$E\%$	$TIAC_{cal}$	$E\%$
<b>O1</b>	298.15	314	5.32	316	5.99	316	5.99
<b>O2</b>	309.15	315	1.89	317	2.54	317	2.54
<b>O3</b>	306.15	315	2.89	317	3.54	317	3.54
<b>O4</b>	311.15	316	1.56	319	2.52	319	2.52
<b>O5</b>	309.15	318	2.86	319	3.19	319	3.19
<b>O6</b>	310.15	315	1.56	317	2.12	317	2.12
<b>O7</b>	305.15	315	3.23	317	3.88	317	3.88
<b>O8</b>	306.15	316	3.22	318	3.87	318	3.87
<b>O9</b>	318.9	317	0.60	319	0.03	319	0.03
<b>O10</b>	308.15	315	2.22	316	2.55	316	2.55
<b>O11</b>	314.15	315	0.27	316	0.59	316	0.59
<b>O12</b>	295.9	316	6.79	317	7.13	317	7.13
<b>O13</b>	313.2	315	0.57	317	1.21	317	1.21
<b>O14</b>	313.1	314	0.29	316	0.93	316	0.93
<b>O15</b>	304.15	314	3.24	316	3.9	316	3.9
<b>O16</b>	313.15	313	0.05	314	0.27	314	0.27
<b>O17</b>	311.15	314	0.92	316	1.56	316	1.56
<b>O18</b>	295.15	312	5.71	313	6.05	313	6.05
<b>EM%*</b>			2.40		2.89		2.89

\* $EM\% = (1/18) \sum (TIAC_{cal} - TIAC_{exp}) / TIAC_{exp} \cdot 100$ .

Os resultados mostrados na Tabela V.2 indicam que a hipótese de solução ideal para as fases líquida e sólida é consistente com a natureza das fases nos fenômenos de precipitação de parafina.

O método M1, apesar de ser o mais simples, apresenta os melhores resultados na maioria dos casos estudados. Em Erickson *et al.* (1993), os autores defendem a ideia de que o equilíbrio sólido-líquido na precipitação de parafinas é bem representado com a assunção da idealidade de ambas as fases. Erickson *et al.* (1993) construíram gráficos de TIAC *versus* solubilidade, a partir de dados experimentais de sistemas binários, e mostraram que os dados apresentavam-se em linha reta, o que indicava a idealidade do sistema solvente/ sólido para aqueles sistemas binários de parafina.

Comparando-se os métodos M2 e M3 pode-se notar que nenhuma diferença nos resultados é encontrada. Dado que no presente trabalho há a consideração de que a fase sólida é composta apenas pelos componentes mais pesados ( $C_{35}$  a  $C_{38}$ ), que têm valores de parâmetros de solubilidade muito próximos e, portanto, próximos do valor médio também, a diferença ( $\bar{\delta}^s - \delta_i^s$ ) torna-se um valor muito pequeno. Por isso a inclusão do termo que representa a não idealidade da fase sólida não influenciou muito nos resultados, sendo possível concluir que a consideração de uma fase sólida ideal é uma boa aproximação.

Como pode ser observado na Tabela V.2, os resultados obtidos com as modificações propostas no presente trabalho mostram um pequeno desvio em relação aos dados experimentais. Dos óleos estudados, 6 (O1, O7, O8, O12, O15 e O18) apresentaram um erro maior do que 3% e apenas 3 deles (O1, O12 e O18) apresentaram um erro maior do que 5%. Pode-se notar que esses óleos são os que apresentam os menores valores de TIAC experimental, observando-se que o erro é maior para aqueles óleos que apresentaram uma menor tendência à precipitação.

Para a fase líquida, o valor ( $\bar{\delta}^L - \delta_i^L$ ) é mais relevante em comparação com a fase sólida, porque a fase líquida é constituída por parafinas, naftênicos e aromáticos, componentes nos quais os valores dos parâmetros de solubilidade apresentam maior variabilidade. Os compostos aromáticos são aqueles que apresentaram os maiores valores do parâmetro de solubilidade [cerca de  $8.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ ], seguidos de naftênicos [cerca de  $7.7 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ ], e os valores mais baixos são geralmente os das parafinas na fase líquida [cerca de  $7.1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ ]. Embora os valores dos parâmetros sejam ligeiramente diferentes para cada tipo de petróleo, e também varie com a temperatura,

esta tendência foi observada para todos os óleos calculados. Como pode observado na Tabela V.2, a inserção do termo de não idealidade da fase líquida modificou os valores da TIAC, o que não aconteceu com a fase sólida.

Foi possível observar ainda que para a fase sólida o volume molar é de cerca de 630 cm<sup>3</sup>/mol, enquanto que para a fase líquida é em torno de 420 cm<sup>3</sup>/mol. Essa diferença é, em parte, devida ao fato de a fase sólida ser constituída pelos componentes parafínicos mais pesados. Contudo, também é possível observar, essa diferença não afeta diretamente a TIAC, pois, como notado nas Eqs. V.8 e V.9, no cálculo do parâmetro de solubilidade da fase sólida é utilizado o valor da entalpia de fusão, que acaba compensando parcialmente o aumento do volume em comparação com a fase líquida.

Os valores médios do parâmetro de solubilidade de fase sólida ( $\bar{\delta}^S$ ) foram maiores do que os da fase líquida ( $\bar{\delta}^L$ ). Os valores dos parâmetros para fase sólida ( $\bar{\delta}^S$ ) ficaram em torno de 10 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>, já para a fase líquida ( $\bar{\delta}^L$ ) ficaram em torno de 8 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>. A razão para estes valores mais elevados para a fase sólida é a contribuição adicional do calor de fusão para o cálculo do parâmetro de solubilidade do componente na fase sólida, conforme pode ser observado comparando as Eqs. V.8 e V.9, além dessa fase ser formada pelos componentes mais pesados. Apesar de a fase sólida apresentar os maiores valores de parâmetros de solubilidade dos componentes individuais, esse fato não traz impactos na TIAC, pois a diferença ( $\bar{\delta}^S - \delta_i^S$ ) presente na equação de equilíbrio é um valor pequeno.

Como notado acima, para comparação de desempenho dos vários óleos em uma mesma base bem fundamentada, uma análise sistemática foi realizada para verificação da fração inicial mais adequada para a precipitação de parafina, em que os vários óleos podem ter a sua composição considerada. Os resultados desta análise demonstraram que a fração C<sub>35</sub> era a mais adequada para todos os óleos analisados. De modo a analisar a influência da fração inicial de parafina a precipitar como fase sólida no cálculo da TIAC, foram construídos gráficos do erro absoluto percentual (*E%*) no cálculo da TIAC como uma função do número de átomos de carbono da fração mais leve na fase sólida, utilizando o método M1. Na Figura V.1 pode-se observar esse resultado para 4 dos óleos analisados (no apêndice B encontram-se os resultados de todos os óleos). Estes resultados indicam uma relação próxima entre a qualidade da simulação da TIAC e a composição da fase sólida. Note-se que esta avaliação é feita sem a necessidade de

realizar uma análise de estabilidade de fase mais complexa, mas ainda que a análise de estabilidade de fase fosse realizada a relação entre o erro e a composição da fase sólida não seria detectada, uma vez que a análise de estabilidade é feita para verificar quantas fases estão presentes no equilíbrio. É importante notar também que a análise realizada aqui foi feita apenas resolvendo a desigualdade expressa pela Eq. V.3.

Para verificar mais detalhadamente a relação entre a temperatura e o parâmetro de solubilidade de diferentes frações nas fases líquida e sólida, a avaliação dessas relações é apresentada na Fig. V.4 para o óleo O1. Como era de se esperar, para ambas as fases o aumento da temperatura resulta em uma diminuição no parâmetro de solubilidade, independentemente da fração. Isto é explicado pelo aumento de energia cinética e a diminuição das forças intermoleculares com o aumento da temperatura. Não apenas para o óleo O1, mas para todos os outros óleos, existe uma clara diferença entre as frações e os seus respectivos parâmetros de solubilidade para a fase líquida.

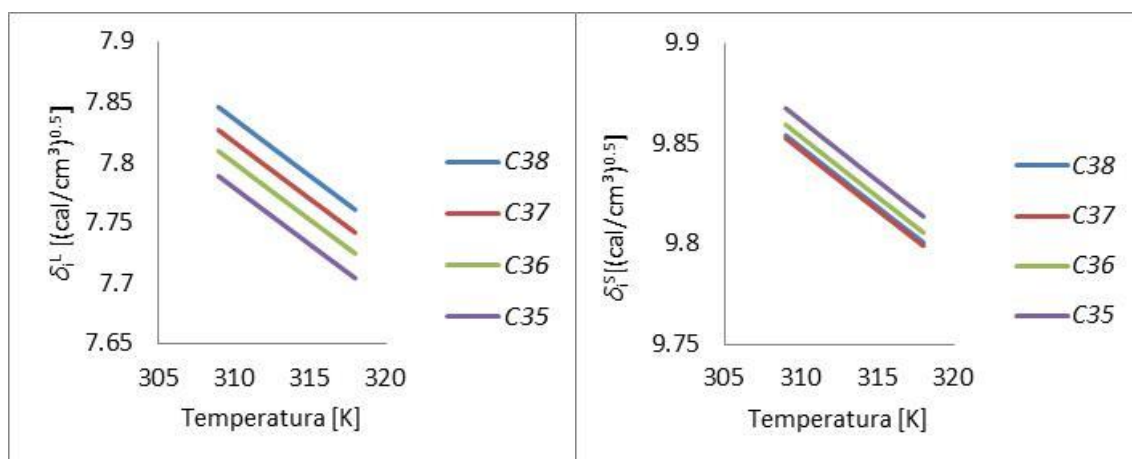


Figura V.4. Relação entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida (esquerda) e da fase sólida (direita) e a temperatura para as várias frações: óleo O1.

Para a fase líquida do óleo O1 observa-se que um aumento do número de átomos de carbono da fração ocasiona um aumento do parâmetro de solubilidade da respectiva fração. No que diz respeito à fase sólida, uma distinção clara entre os valores do parâmetro de solubilidade das várias frações não é observada. Outros resultados mostram que para muitos óleos não existe nenhuma diferença entre os valores do parâmetro de solubilidade de algumas frações, como pode ser visto para as frações C<sub>37</sub> e C<sub>38</sub> do óleo O1. É importante ressaltar que, na Figura V.4, as frações na fase líquida são constituídas por dois tipos de compostos diferentes (aromáticos e naftênicos), enquanto

que a fase sólida tem apenas parafinas. Outro ponto que vale a pena mencionar é que para a fase líquida o volume molar utilizado para o cálculo do parâmetro de solubilidade é uma função da temperatura e de outros fatores ( $T_{ci}$  e  $P_{ci}$ , por exemplo) que variam de fração para fração, enquanto que para a fase sólida é uma função apenas do peso molecular. Esses valores tão próximos de parâmetros de solubilidade para a fase sólida explicam o motivo de a inserção do termo de não idealidade dessa fase não ter impactado na TIAC calculada pelo método M3, no qual a fase sólida é considerada não ideal.

#### V.4 Comparação com o método de Won (1986)

O presente modelo tem como base a abordagem de Won (1986), no sentido de que tem como ponto de partida a mesma equação para o equilíbrio líquido-sólido e utiliza também a modelagem de solução regular. No entanto, o modelo original de Won (1986) propõe um *flash* trifásico, enquanto que o presente trabalho é propõe um modelo simples para a obtenção da TIAC. Hansen *et al.* (1988) utilizaram o método de Won (1986) para obter a TIAC de alguns óleos em seu trabalho. Com o objetivo de se avaliar a qualidade dos resultados de TIAC obtidos a partir do modelo aqui proposto, a Tabela V.3 mostra a comparação dos resultados de TIAC calculadas utilizando o método de Won (1986) [obtidos no artigo de Hansen *et al.* (1988)] com aqueles calculados com os métodos M1, M2 e M3 utilizados aqui.

Tabela V.3. Comparação entre método de Won (1986) e os métodos A, B1 e B2

Óleo	TIAC exp.	Método de Won (1986)		Método M1		Método M2		Método M3	
		TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)	TIAC Calc.	Erro (%)
O10	308.15	355	15.2	315	2.22	316	2.55	316	2.55
O11	314.15	361	14.9	315	0.27	316	0.59	316.	0.59

## V.5 Conclusões

Os estudos realizados neste trabalho mostram que o modelo de coeficiente de atividade tendo como base o método de Won (1986) aqui proposto é uma abordagem adequada para prever a TIAC, sem ter análises PNA (Parafinas, Naftênicos e Aromáticos) disponíveis. A grande vantagem do modelo proposto é a sua adequada previsão da TIAC, sem utilizar quaisquer parâmetros ajustáveis. Em relação aos dados experimentais é suficiente saber apenas a fração molar e o peso molecular de cada componente. Ao considerar o comportamento de solução ideal, os fatores que influenciam o cálculo da TIAC são justamente as composições das fases sólida e líquida das frações que têm o maior número de átomos de carbono, como pode ser visto a partir da Eq. V.3. Apesar do fato de a composição experimental das fases sólida e líquida não ser conhecida, quando se utiliza o conceito de solução ideal os resultados mostram que os valores da TIAC são muito próximos dos valores experimentais, e, portanto, acredita-se que as composições estimadas para as fases estejam próximas dos valores reais. A consideração de fase líquida não ideal (método M2) não trouxe melhoras no resultado, e a consideração de ambas as fases não ideais (método M3) também não impactou na TIAC. Portanto, para o método apresentado nesse trabalho a consideração da idealidade, apesar de ser uma abordagem mais simples, forneceu melhores resultados. Uma grande contribuição do trabalho realizado foi a estimativa da composição do óleo, bem como das suas fases, e a constatação de que a estimativa de uma análise composicional adequada é de suma importância para a qualidade dos resultados. Uma nova abordagem também é aplicada no sentido da consideração do volume molar da fase líquida, da entalpia de vaporização e dos parâmetros de solubilidade como funções da temperatura.

## V.6 Referências bibliográficas

Brown, T. S., Niesen, V. G., Erickson, D. D. The effects of light ends and high pressure on paraffin formation. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1994.

Cavett, R. H. Physical Data for Distillation Calculation, Vapor-Liquid Equilibria: **27<sup>th</sup> Midyear Meeting**. 1964.

Chen, W., Zhao Z. Thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oils. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 5, p. 685-689, 2006.

Coutinho, J. A. P. Predictive UNIQUAC: a new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 12, p. 4870-4875, 1998.

Derakhshan, T., Shariati, A. Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98, p. 1-10, 2012.

Elsharkawy, A. M., Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A. Wax Deposition from Middle East Crudes. **Fuel**, v. 79, p. 1047-1055, 2000.

Erickson, D. D., Niesen, V. G., Brown, T. S. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1993.

Hansen, J. H., Fredenslund, A. A., Pedersen, K. S., Rønningsen, H. P. A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils. **AIChE Journal**, v. 34, n. 12, p. 1937-1942, 1988.

Katz, D. L., Firoozabadi, A. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. **Journal of Petroleum Technology**, v. 30, n. 11, p. 1649-1655, 1978.

Kesler, M. G., Lee, B. I. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Processing**, v. 55, n. 3, p. 153-158, 1976.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 239-248, 1996.

Morgan, D. L., Kobayashi, R. Extension of Pitzer CSP models for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, p. 51-87, 1994.

Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P. Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results. **SPE Production & Facilities**, v. 12, n. 4, p. 250-258, 1997.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. SRK-EOS calculation for crude oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 209-218, 1983.

Pedersen, K. S., Thomassen, P., Fredenslund, A. A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 163-170, 1984.

Pedersen, K. S., Christensen, P. L., Shaikh, J. A. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. **CRC Press**, 2006.

Pedersen, K. S., Fredenslund, A. A., Thomassen, P. Properties of Oils and Natural Gases. **Gulf Publishing Company**, 1989.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. **Pearson Education**, 1998.

Riazi, M. R., Daubert, T. E. Simplify property predictions. **Hydrocarbon Processing**, v. 60, n. 3, p. 115-116, 1980.

Riazi, M. R., Al-Sahhaf, T. A. Physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons: application to petroleum mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 11, p. 4145-4148, 1995.

Rogalski, M., Neau, E. A group contribution method for prediction of hydrocarbon saturated liquid volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 59-69, 1990.

Spencer, C. F., Danner, R. P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, n. 2, p. 236-241, 1972.

Won, K. W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 265-279, 1986.

# CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

## Resumo

O presente capítulo traz as conclusões gerais desta dissertação. Além disso, são propostas algumas sugestões para a continuidade e o aprofundamento do trabalho realizado.

## VI.1. Conclusões finais

O fenômeno da precipitação de parafinas é um grande problema enfrentado na indústria de petróleo. Impedir essa precipitação indesejada, evitando o acúmulo desse material sólido em poços, linhas de transporte e equipamentos, é um desafio para a indústria petrolífera. Um modelo termodinâmico capaz de prever essa precipitação pode ser de grande auxílio na minimização dos custos com inibidores químicos e tratamentos térmicos e mecânicos utilizados para evitar e/ou remediar a precipitação.

Uma boa revisão bibliográfica foi apresentada nesse trabalho, servindo de grande auxílio para a elaboração dos modelos aqui propostos, bem como poderá ser de grande utilidade para outros pesquisadores que tenham interesse em trabalhar nessa área. Várias abordagens diferentes já foram publicadas por diversos autores na tentativa de solucionar esse problema. Não há uma concordância da melhor abordagem a ser utilizada ou um modelo que seja consagrado como o melhor para a previsão da precipitação. Parte dos modelos propostos foi aplicada para a previsão da precipitação em misturas sintéticas. Para aplicá-los faz-se necessário o conhecimento composicional detalhado. Este fato inviabiliza sua utilização, já que em uma mistura complexa como o petróleo uma análise composicional detalhada raramente está disponível. Muitos dos modelos propostos foram testados com dados de poucos petróleos. Como petróleos de diferentes regiões apresentam características consideravelmente diferentes, para que um modelo possa ser considerado relevante ele deve fornecer bons resultados para uma gama variada de petróleos. Muitos dos modelos propostos apresentam abordagens muito complexas, de difícil compreensão e aplicabilidade, ao passo que para a indústria um modelo que conseguisse prever o fenômeno da precipitação de maneira mais simples seria melhor.

O principal objetivo da dissertação foi buscar um modelo simples, de fácil aplicabilidade e eficiente para a previsão da precipitação de parafinas em petróleo através da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais), que necessitasse de poucos dados de entrada e que fosse validado com dados de petróleos de diferentes regiões. Essas características são consideradas muito importantes, pois dados de composição, assim como outras características tais como xxx, são de difícil obtenção para fluidos complexos como o petróleo. Sendo a modelagem da precipitação da

parafina o primeiro passo para a modelagem da deposição, necessita-se de um modelo de precipitação eficiente e simples, para que, ao ser acoplado a um modelo de deposição, seja possível obter um sistema em que a solução não exija esforços computacionais muito elevados. Os modelos propostos são de fácil aplicabilidade, simples compreensão e apresentaram bons resultados. Dessa forma, é possível concluir que o objetivo central da dissertação foi atingido.

## **VI.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Com a finalidade de complementar, bem como dar prosseguimento a este trabalho, outros estudos relacionados à precipitação de parafinas poderão ser desenvolvidos, dentre os quais é possível citar:

- O estudo do fenômeno da formação de gel de parafina no petróleo;
- A avaliação da influência das propriedades do petróleo na distinção entre parafina depositada e parafina suspensa;
- O estudo da modelagem da estabilidade de fases;
- O estudo da modelagem da cristalização;
- A avaliação da influência do inibidor na deposição de parafina;
- A avaliação da influência da pressão na deposição;
- O estudo detalhado do equilíbrio de sólidos multifásicos;
- O estudo reológico de óleos ricos em parafinas.

# APÊNDICE A - GRÁFICOS PARA OBTENÇÃO DA TIAC

Esse apêndice apresenta os gráficos elaborados para obtenção da TIAC utilizando o método A apresentado no capítulo IV, através das Figuras A.1 a A.3.

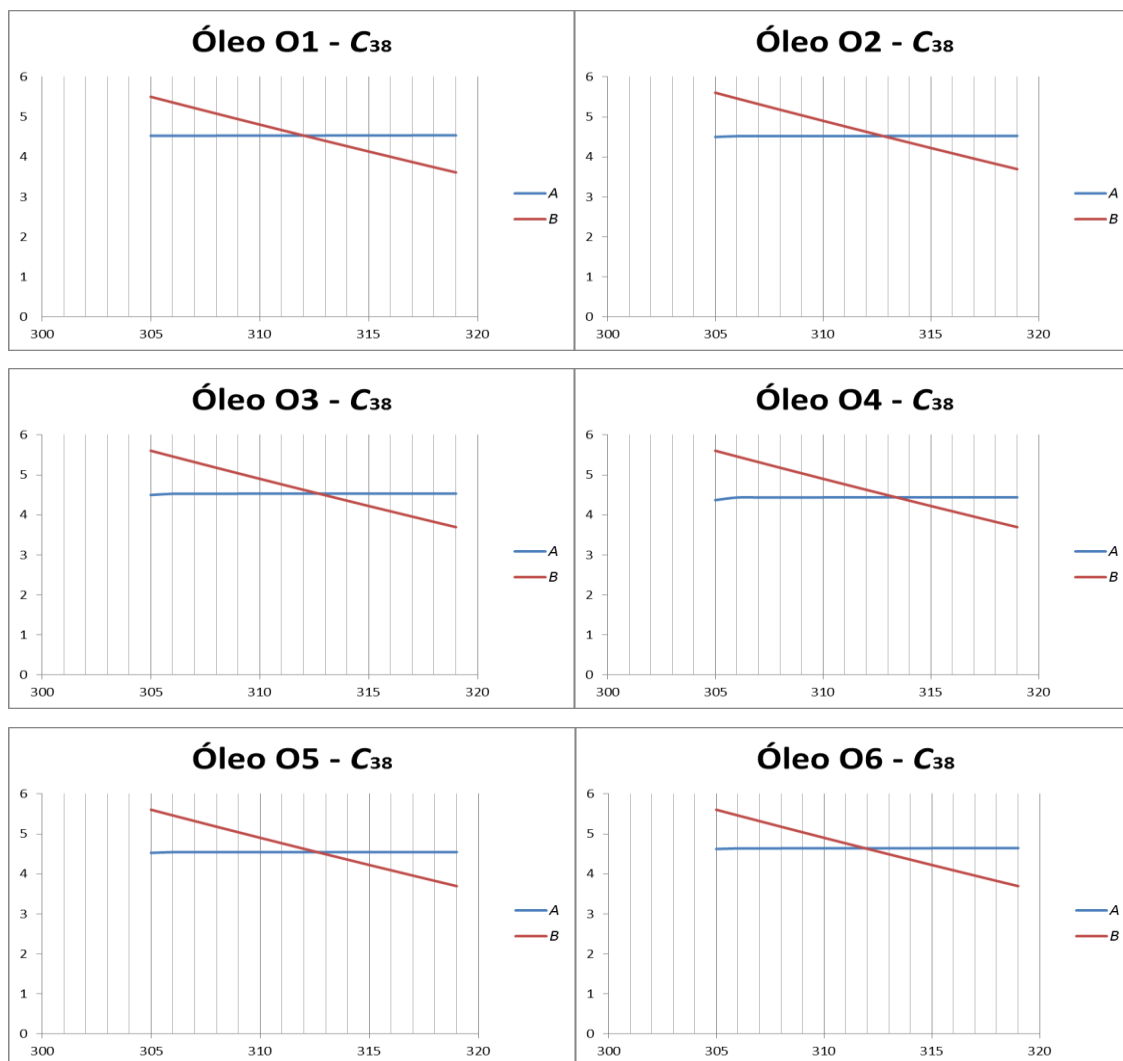


Figura A.1. Óleos O1 a O6 - gráficos para obtenção da TIAC, método A, capítulo IV: parâmetros “A” e “B” *versus* temperatura.

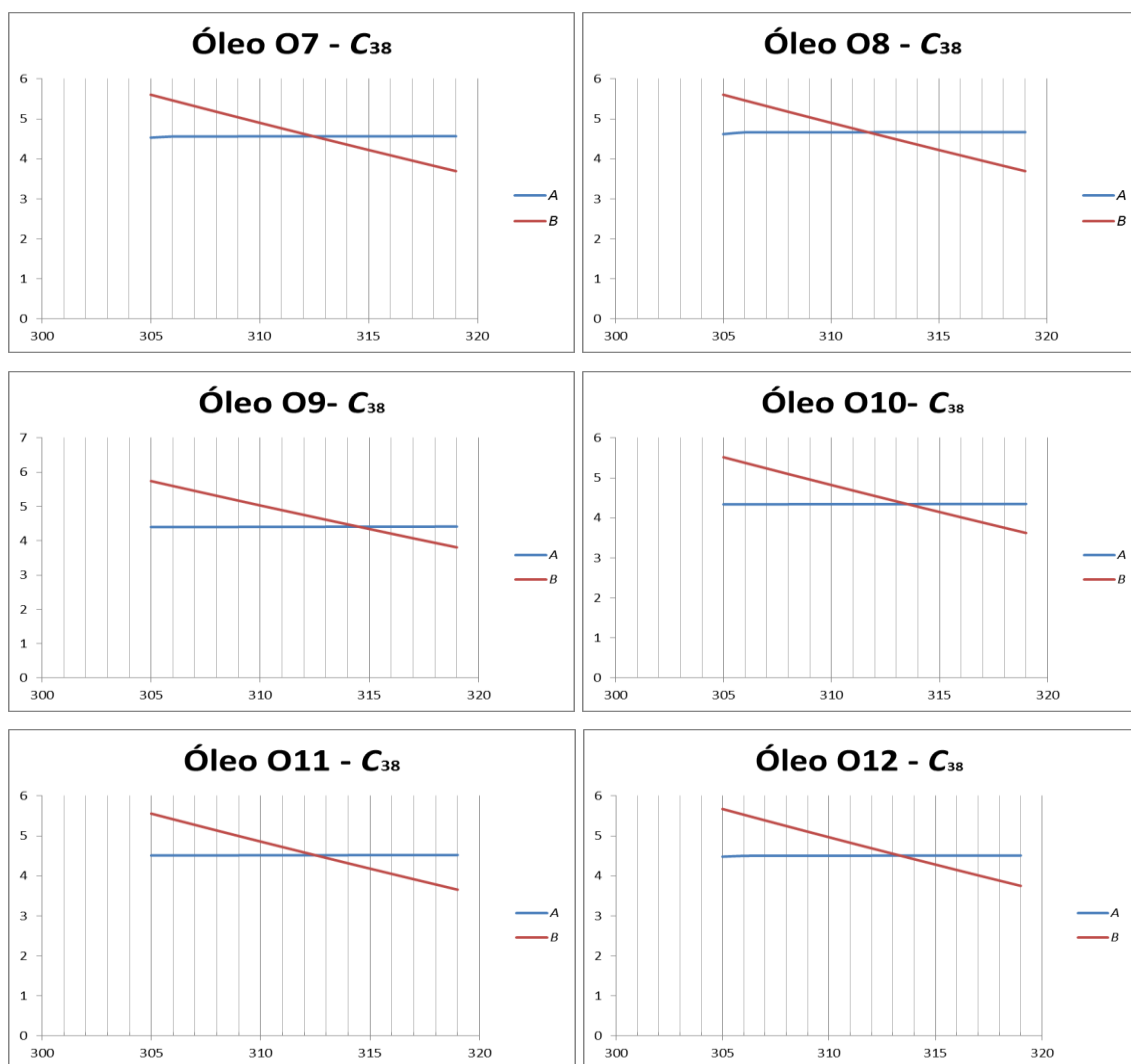


Figura A.2. Óleos O7 a O12 - gráficos para obtenção da TIAC, método A, capítulo IV: parâmetros “A” e “B” *versus* temperatura.

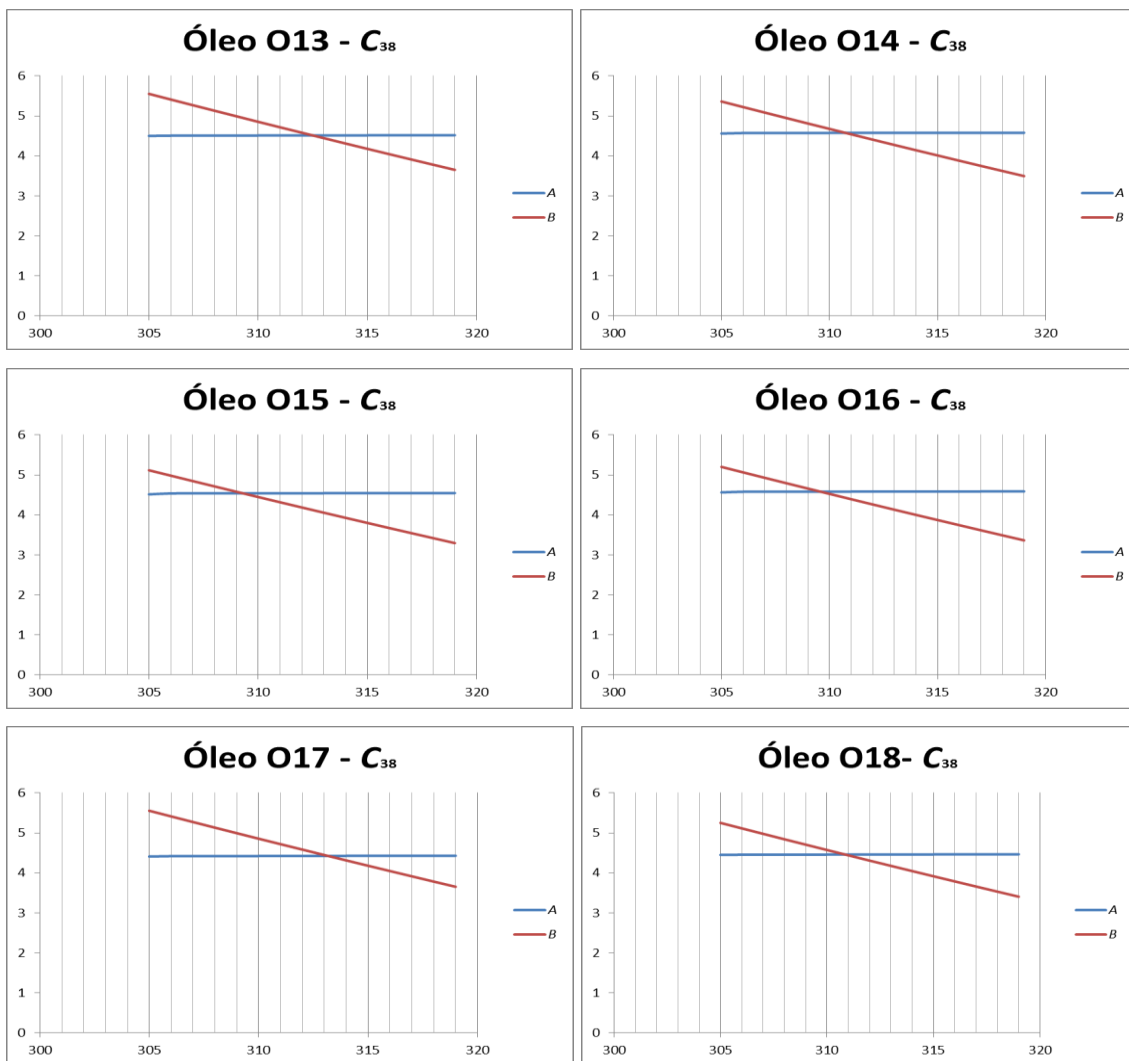


Figura A.3. Óleos O13 a O18 - gráficos para obtenção da TIAC, método A, capítulo IV: parâmetros “A” e “B” *versus* temperatura.

## **APÊNDICE B - GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO DA FASE SÓLIDA PARAFÍNICA *VERSUS* ERRO NO CÁLCULO DA TIAC**

---

Esse apêndice apresenta os gráficos elaborados no capítulo V, para decisão do melhor corte da fase sólida, através das Figuras B.1 a B.6. Cada figura apresenta, ao lado de cada gráfico, também os valores relacionados a ele.

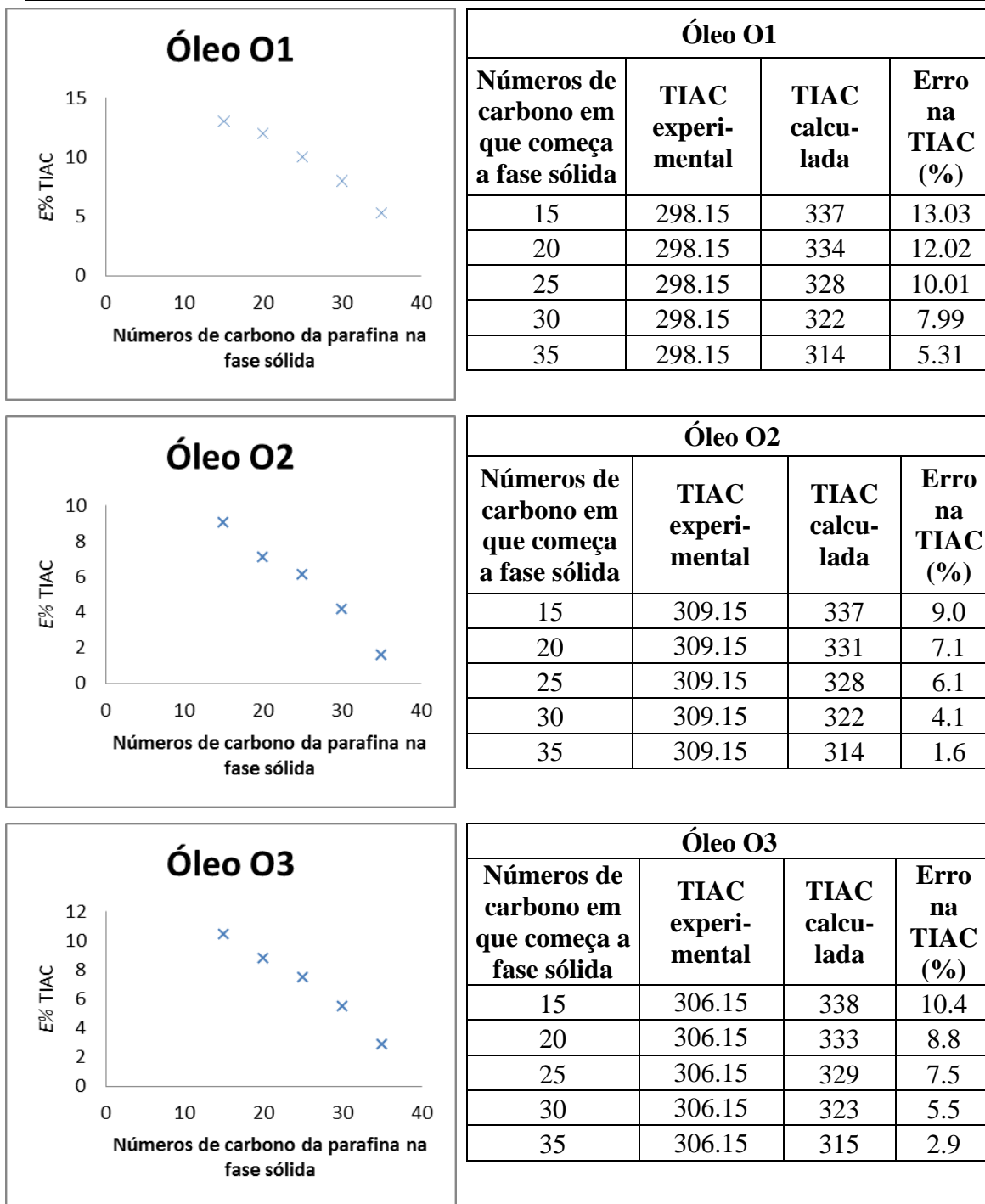


Figura B.1. Óleos O1 a O3- erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.

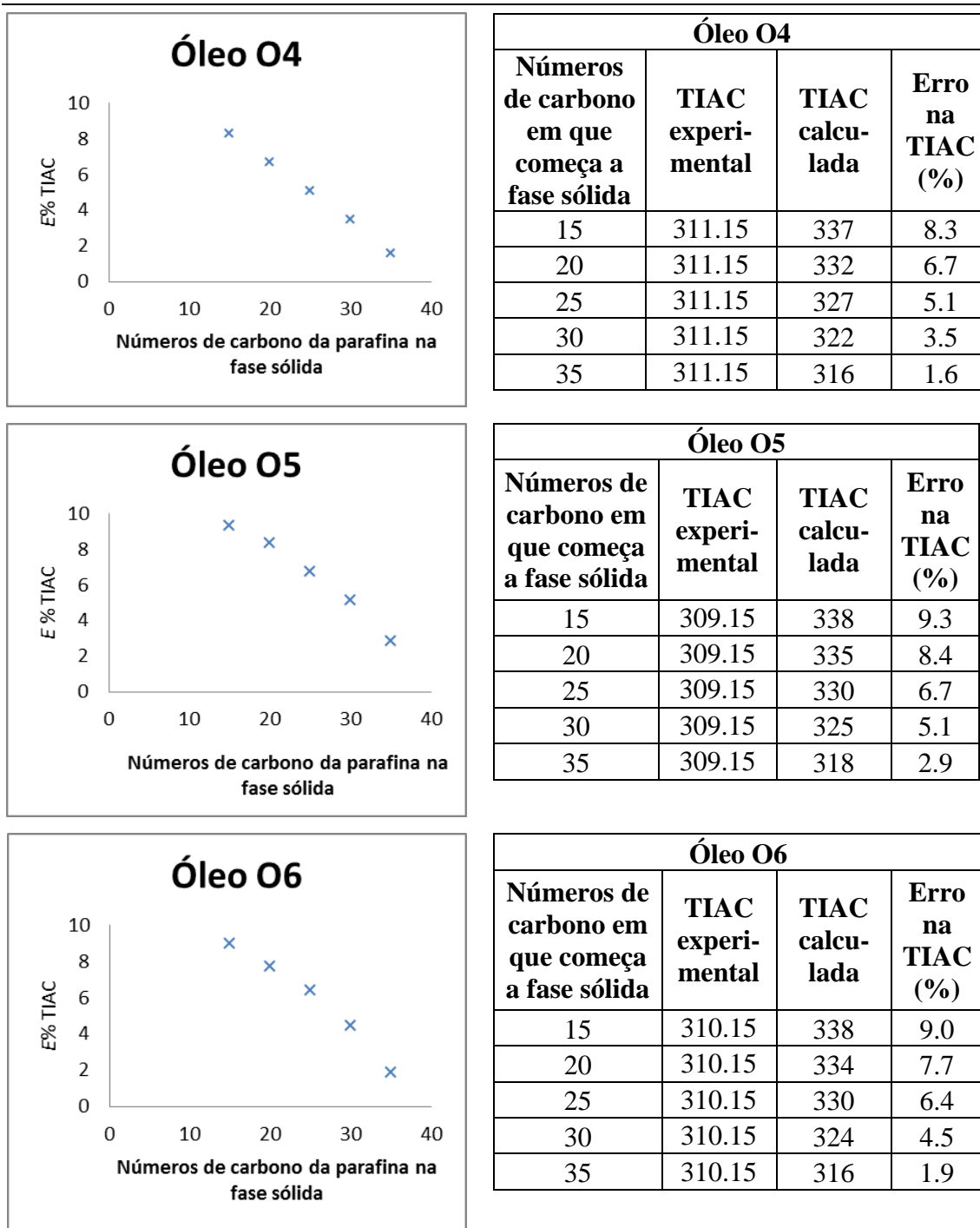


Figura B.2. Óleos O4 a O6- erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.

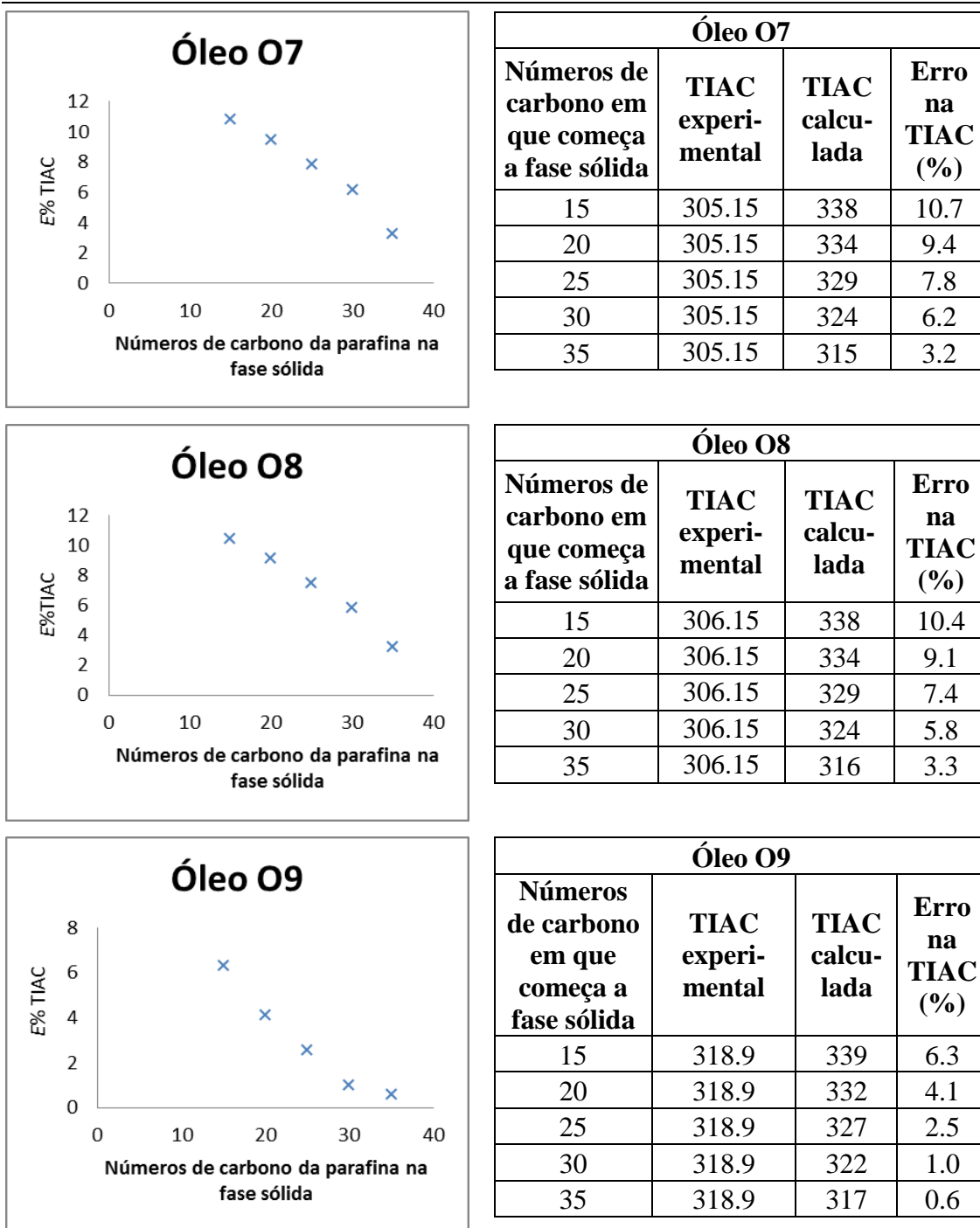
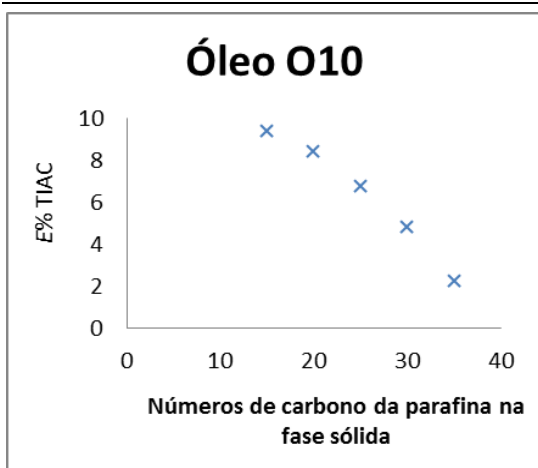
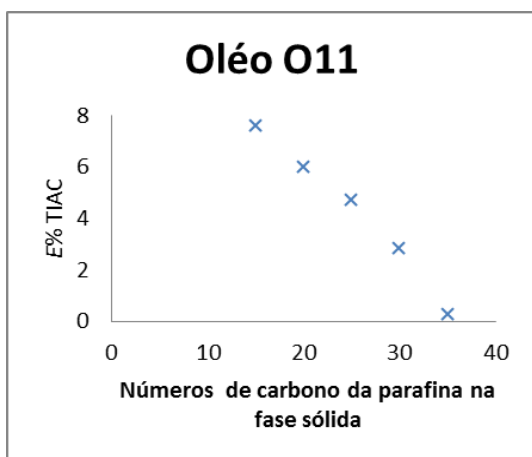


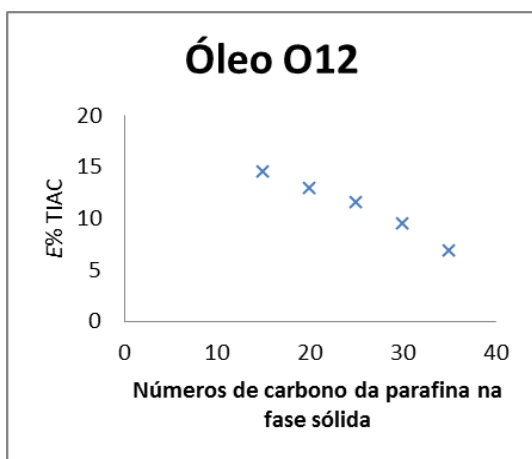
Figura B.3. Óleos O7 a O9 - erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.



Óleo O10			
Números de carbono em que começa a fase sólida	TIAC experimental	TIAC calculada	Erro na TIAC (%)
15	308.15	337	9.4
20	308.15	334	8.4
25	308.15	329	6.8
30	308.15	323	4.8
35	308.15	315	2.2



Óleo O11			
Números de carbono em que começa a fase sólida	TIAC experimental	TIAC calculada	Erro na TIAC (%)
15	314.15	338	7.6
20	314.15	333	6.0
25	314.15	329	4.7
30	314.15	323	2.8
35	314.15	315	0.3



Óleo O12			
Números de carbono em que começa a fase sólida	TIAC experimental	TIAC calculada	Erro na TIAC (%)
15	295.9	339	14.5
20	295.9	334	12.9
25	295.9	330	11.5
30	295.9	324	9.5
35	295.9	316	6.8

Figura B.4. Óleos O10 a O12 - erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.

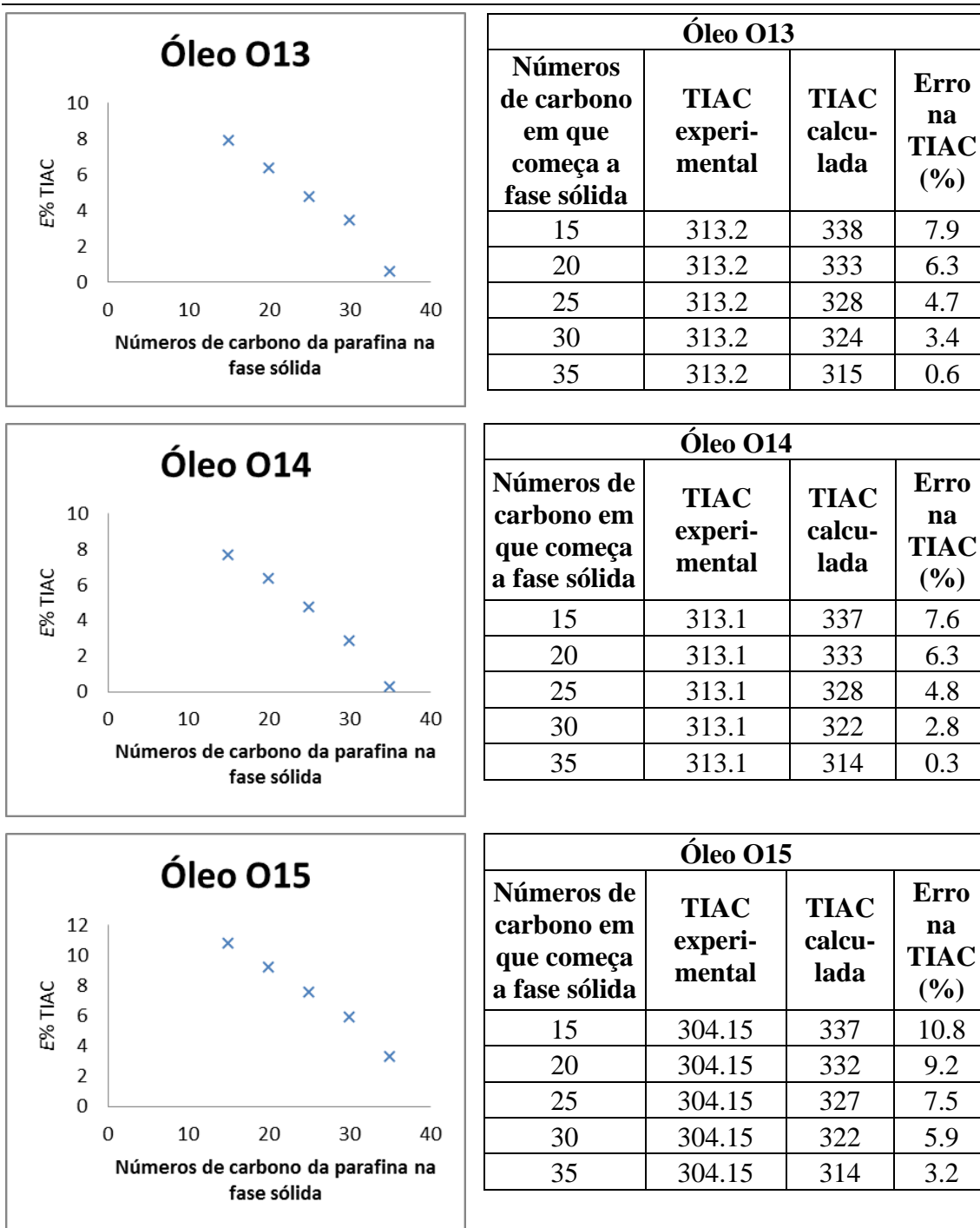


Figura B.5. Óleos O13 a O15 - erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.

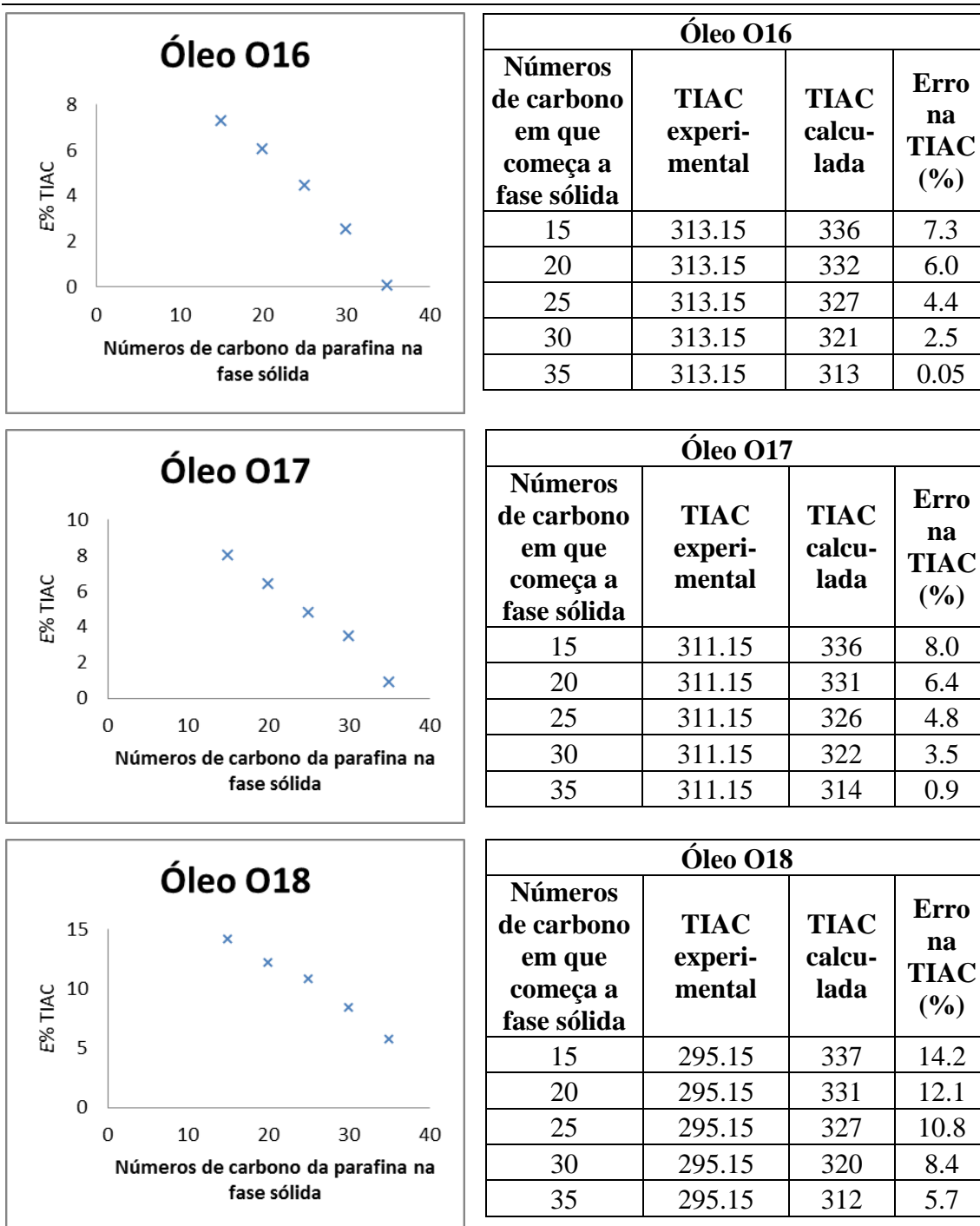


Figura B.6. Óleos O16 a O18 - erro da TIAC calculada *versus* número de carbonos da parafina mais leve considerada como formadora da fase sólida.