



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Obtenção e Modelagem de Propriedades Físico-químicas de
Misturas de Hidrocarbonetos Visando o Processamento e a
Caracterização**

Josinira Antunes de Amorim

Orientadores: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (DEQ-UFRN)

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (IQ-UERJ)

NATAL – RN

Novembro – 2007

Obtenção e Modelagem de Propriedades Físico-químicas de Misturas de Hidrocarbonetos Visando o Processamento e a Caracterização

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Josinira Antunes de Amorim

AMORIM, Josinira Antunes de – Obtenção e Modelagem de Propriedades físico-químicas de Misturas de Hidrocarbonetos Visando o Processamento e a Caracterização. Qualificação de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (UFRN)

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (UERJ)

Resumo:

A composição do petróleo pode variar de poço para poço e as suas características influenciam significativamente os produtos obtidos no processo de refino. Sendo assim, é de suma importância caracterizar o petróleo para que se possam conhecer suas características e assim destiná-lo de maneira adequada para o seu processamento. Como o petróleo é uma mistura multicomponente, utilizar misturas sintéticas representativas das frações proporciona um melhor entendimento do comportamento da mistura. Um caminho para a caracterização de frações é geralmente através de correlação entre propriedades físico-químicas de fácil medição em que algumas dessas propriedades como massa específica, densidade, viscosidade e índice de refração são freqüentemente utilizadas. Visando a caracterização de frações de petróleo, neste trabalho foram obtidos dados de massa específica, viscosidade e índice de refração de misturas binárias n-heptano + hexadecano, ciclohexano + hexadecano e benzeno + hexadecano em baixa pressão e temperaturas de 288,15 K a 310,95 K e esses dados foram utilizados no desenvolvimento de uma proposta de caracterização de frações de frações de petróleo através da relação de propriedades físico-químicas com a composição. Os resultados obtidos mostraram uma ferramenta promissora e flexível na caracterização termofísica de misturas de hidrocarbonetos.

Esta tese visou contribuir de maneira científica com o problema tecnológico de refino de óleos pesados, que pode ser configurado como um problema de caracterização e de busca de processos que possibilitem a obtenção de correntes fracionadas com interesse comercial, como por exemplo a extração com solventes em alta temperatura e pressão. Visando obter dados de equilíbrio de fases nessas condições, foi desenvolvida uma proposta de um dispositivo experimental, que consiste de uma célula de volume variável como componente de um aparato de equilíbrio estático analítico.

Adicionalmente, foi realizada a medição de massa específica em alta pressão e temperatura da mistura binária ciclohexano + n-hexadecano numa faixa de 6,895 a 62,053 MPa e 318,15 a 413,15 K e a partir desses dados, uma proposta de modelagem de densidade de líquidos comprimidos utilizando o modelo de Peng-Robinson e escalonamento de volume foi desenvolvida, utilizando um número menor de parâmetros que outros modelos da

ABSTRACT

Due to the technological problem of processing heavy fractions of petroleum, this work aims to contribute in a scientific way with a proposal of characterization of those fractions that can be used to model phase equilibria at high pressure and temperature of typically petroleum systems. In this sense, there were obtained experimental data of density for the pure components and binary mixtures of n-heptane + n-hexadecane, cyclohexane + n-hexadecane, and benzene + n-hexadecano in the low pressure and density in the high pressure for the system cyclohexane + n-hexadecane, as well as of physicochemical properties as density, viscosity and refraction index at the low pressure. Those physicochemical properties were used for the development of methodologies for the characterization of fractions of petroleum.

There were also obtained data of density in the ranges 6.895 to 62.053 MPa and 318.15 to 413.15 K. A promising mathematical model was proposed for the density calculation with results quite satisfactory when compared to those of classic models.

An experimental apparatus with national technology was proposed, operating in a wide range of temperature and pressure, and was developed for studies of phase equilibria.

Keywords:

- Physicochemical properties

- Characterization

- Refine

- Modeling

- Correlations

- High pressure

Agradecimentos

A Deus, pela minha existência e que sempre me iluminou nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Osvaldo Chiavone-Filho pela orientação, amizade e por acreditar na minha capacidade profissional.

Ao Prof. Márcio Luis Lyra Paredes pela orientação, incentivo, apoio e pelo meu crescimento profissional para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Krishnaswamy Rajagopal pela colaboração e oportunidade da utilização do seu laboratório para a realização da parte experimental.

Ao Prof. Hosiberto Batista de Sant'Ana pelo empréstimo de uma célula de equilíbrio de volume variável.

A minha grande e eterna amiga Ana Carmen dos Santos por todo apoio e companheirismo.

Ao Engenhando Arte, Geraldine, Luísa e Roberta, pelas horas de descontração no laboratório e a Emmanuelle, nossa eterna compradora.

A todos os colegas do laboratório NUPEG que me ajudaram de maneira direta e indireta para que esse trabalho pudesse ser realizado.

A todos os colegas do laboratório LATCA-UFRJ pela colaboração e amizade durante o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

A todos amigos cultivados ao longo da minha pós-graduação (que são muitos) não citados aqui, porém sempre na minha lembrança.

A ANP/PRH 14 pelo financiamento da bolsa de estudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
NOMENCLATURA	III
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. ESTADO DA ARTE	7
2.1. CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO.....	7
2.2. MODELAGEM DE MASSA ESPECÍFICA EM ALTA PRESSÃO	13
2.3. EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTA PRESSÃO.....	15
3. CARACTERIZAÇÃO UTILIZANDO PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EM BAIXA PRESSÃO	19
3.1. ASPECTOS TEÓRICOS.....	19
3.1.1. Definição de algumas propriedades físico-químicas	20
3.1.1.1. Massa específica (ρ), densidade (d) e Grau API.....	20
3.1.1.2. Temperatura de ebulição (Tb)	20
3.1.1.3. Massa molar (M)	21
3.1.1.4. Índice de refração (n).....	21
3.1.1.5. Viscosidade Cinemática (V)	21
3.1.1.6. Razão carbono hidrogênio (CH)	21
3.1.2. Correlações	22
3.1.2.1. Indicadores moleculares	22
3.1.2.2. Fatores de caracterização	23
3.1.2.3. Composição pna	24
3.1.3. Lumps.....	25
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
3.2.1. Obtenção de propriedades físico-químicas em baixa pressão	25
3.2.1.1. Massa específica	26
3.2.1.2. Viscosidade Cinemática	26
3.2.1.3. Índice de Refração.....	26
3.3. MODELAGEM POR CORRELAÇÃO	27
3.3.1. Abordagem da literatura.....	27
3.3.1.1. Indicadores moleculares	27
3.3.1.2. Fatores de caracterização	27
3.3.1.3. Modelagem pna	27
3.3.2. Modelagem de propriedades Físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos	27
3.3.2.1. Solução ideal e propriedades em excesso.....	27
3.3.2.2. Regras de misturas clássicas aplicadas a frações de petróleo em altas pressões	28
3.3.3. Caracterização proposta	30
3.3.3.1. Composição pna através de lumps.....	30
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3.4.1. Propriedades físico-químicas	32
3.4.2. Fatores de caracterização	33
3.4.3. Avaliação das regras de misturas representativas de fração de petróleo	36
3.4.4. Propriedades em excesso	38
3.4.4.1. Propriedades Físico-Químicas.....	38
3.4.4.2. Sistemas da literatura (Boned et al., 2003).....	42
3.4.5. Indicadores moleculares.....	45
3.4.6. Composição pna.....	47
3.5. CONCLUSÃO	50
4. OBTENÇÃO E MODELAGEM DE DADOS DE MASSA ESPECÍFICA EM ALTA PRESSÃO	53
4.1 ASPECTOS TEÓRICOS.....	53
4.1.1 Propriedades volumétricas	53
4.1.2 Correlação da massa específica para componente puro	53
Olhar 4.2.2 e talvez trazer para cá. Caso eu traga tudo do item 4.2.2, terei que alterar toda a numeração das equações. Talvez seria interessante, pelo menos para a defesa trazer somente o primeiro parágrafo do item 4.2.2. Erro! Indicador não definido.	

4.1.2.1	Modelo polinomial empírico a partir do α e k_T (polinomial)	53
4.1.2.2	Modelo Empírico de Tait (Tait)	54
4.1.2.3	Linearidade Empírica entre $(Z-1)V$ e ρ_m^2 (Linearidade)	54
4.1.2.4	EDE de Peng-Robinson (PR)	55
4.1.2.5	EDE Patel-Teja (PT)	55
4.1.2.6	Volume de translação da EDE de Peng-Robinson (PR-t)	55
4.1.2.7	Volume de translação da EDE Patel-Teja (PT-t)	56
4.1.2.8	EDE de Peng-Robinson com Co-volume “Soft” (PR-b)	56
4.1.2.9	EDE Patel-Teja com Co-volume “Soft” (PT-b)	56
4.1.3	Correlação da massa específica para misturas	57
4.1.3.1	Modelo polinomial empírico de Redlich-Kister para o V^E (Redlich-Kister)	57
4.1.3.2	Redlich-Kister truncado no primeiro termo (Redlich-Kister 2)	58
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	58
4.2.1	Obtenção dos dados experimentais de massa específica em alta pressão	58
4.2.2	Avaliação dos modelos	60
4.2.3	Modelagem proposta	61
4.2.3.1	EDE Peng-Robinson Volume Escalonado (VS-PR)	62
4.2.3.2	VS-PR com regras de misturas e de combinação (VS-PR mix)	63
4.2.3.3	VS-PR mix reestimando os parâmetros dos componentes puros (VS-PR mix 2)	63
4.2.3.4	VS-PR com Redlich-Kister 2 (VS-PR mix 3)	63
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.3.1	Dados experimentais de massa específica em alta pressão	64
4.3.2	Modelagem de dados dos componentes puros	74
4.3.3	Modelagem para misturas	80
4.4	CONCLUSÃO	85
5.	PROPOSTA DE UM DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA ATUAR EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA	88
5.1	ASPECTOS TEÓRICOS	88
5.1.1	Equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura	88
5.1.2	Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV em altas temperaturas e pressões	88
5.1.2.1	Métodos Dinâmicos	89
5.1.2.1.1	Método de saturação de gás	89
5.1.2.1.2	Recirculação das fases	90
5.1.2.1.3	Método de fluxo contínuo	91
5.1.2.2	Métodos Estáticos	91
5.1.2.2.1	Métodos Sintéticos	92
5.1.2.2.2	Métodos analíticos	93
5.1.3	Componentes do dispositivo experimental	94
5.1.3.1	Célula de equilíbrio	94
5.1.3.2	Agitação e equilíbrio das fases	94
5.1.3.3	Controle de temperatura	94
5.1.3.4	O-rings e selos de vedação	95
5.1.3.5	Indicadores de pressão e temperatura	98
5.1.3.6	Válvulas (Cardoso, 2005)	98
5.2	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL ESTÁTICO/ANALÍTICO COM VOLUME VARIÁVEL PARA ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO	99
5.2.1	Descrição do dispositivo experimental	100
5.2.1.1	Sistema tipo I	100
5.2.1.2	Sistema tipo II	102
5.2.2	Aquisição dos materiais	104
<p>Nas Tabelas 5.3 e 5.4 estão apresentados os custos dos equipamentos necessários para viabilização das propostas citadas nesta tese. Os valores listados são o resultado de uma vasta pesquisa de preço para aquisição dos equipamentos visando desenvolver dispositivos para medição de equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura de baixo custo e também de fácil manutenção, visto que células comerciais (células PVT) além de caras, acarretam uma maior dificuldade na sua manutenção por não serem fabricadas no país.</p>		
		104
<p>O confeccionamento da célula de equilíbrio bem como a montagem do dispositivo sendo realizada no país reduz custos (não sendo necessária a importação – ganho em tempo e dinheiro) e facilita a manutenção do equipamento.</p>		
		104
VERIFICAR OS PREÇOS NAS NF!!!		Erro! Indicador não definido.
5.3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL PROPOSTA	105
5.3.1	Sistema tipo I	105

5.3.1.1	Procedimento limpeza da célula	105
5.3.1.2	Introdução da amostra na célula.....	105
5.3.1.3	Pressurização da amostra	106
5.3.1.4	Amostragem.....	106
5.3.2	<i>Sistema tipo II</i>	106
5.3.2.1	Procedimento limpeza da célula.....	106
5.3.2.2	Procedimento para checagem da “Back Pressure”	107
5.3.2.3	Introdução da amostra na célula.....	107
5.3.2.4	Pressurização	107
5.3.2.5	Verificação do aparecimento das fases	107
5.3.2.6	Amostragem.....	108
5.3.2.7	Finalização	108
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
6.	CONCLUSÃO GERAL.....	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
	ANEXO 1	124
	APÊNDICE 1	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Grau API médio do Petróleo Processado no Brasil (Perissé, 2007).	2
Figura 2.1. Valores de VCG para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).....	8
Figura 2.2. Relação entre densidade e temperatura de ebulição (Farah, 2006).....	9
Figura 2.3. Relação entre massa específica e índice de refração a 293,15 K para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).....	10
Figura 2.4. Valores de I para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).....	11
Figura 3.1. Ri em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	34
Figura 3.2. VGF em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	34
Figura 3.3. I em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	35
Figura 3.4. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno a 293,15 K.	36
Figura 3.5. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno a 333,15 K.	36
Figura 3.6. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno a 293,15 K.	38
Figura 3.7. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno a 333,15 K.	38
Figura 3.8. Volume molar como função da composição.....	39
Figura 3.9. Viscosidade cinemática segundo a teoria de Eyring como função da composição.	40
Figura 3.10. Refratividade molar como função da composição.....	39
Figura 3.11. Volume de excesso molar como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2)	41
Figura 3.12. Refratividade molar em excesso como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	41
Figura 3.13. Variação da energia de Gibbs em excesso como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2)	42
Figura 3.14. Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema ternário. (a) como função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) como função da temperatura em diferentes pressões constantes.	44
Figura 3.15. Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema quinário. (a) como função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) como função da temperatura em diferentes pressões constantes.	44
Figura 3.16. Massa molecular em função da fração molar para os sistemas: (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) n- ciclohexano (1) + n-hexadecano (2) e (c) n- benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	46
Figura 3.17. CH em função da fração molar para os sistemas: (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) ciclohexano (1) + n-hexadecano (2) e (c) benzeno (1) + n-hexadecano (2).....	47

Figura 3.18. Fração molar parafínica como função da composição experimental: sistemas (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); (c) benzeno (1) + n-hexadecano (2)	48
Figura 3.19. Fração molar naftênica como função da composição experimental para o sistema ciclohexano (1) + n-hexadecano (2).	49
Figura 3.20. Fração molar aromática como função da composição experimental para o sistema benzeno (1) + n-hexadecano (2).	49
Figura 4.1 Sistema esquemático da célula PVT utilizada para as medidas de massa específica em altas pressões.	58
Figura 4.2. Massa específica experimental da misturas binárias ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) como função da pressão em duas frações molares a 348,15 K: ■ e linha tracejada: $x_1=1$; ▲ e linha pontilhada: $x_1=0,2$	65
Figura 4.3. Massa específica experimental da misturas binárias ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) como função da pressão em duas frações molares a 348,15 K.....	66
Figura 4.4. Desvio da massa específica experimental comparado com os dados obtidos por Tanaka et al. (1991) a 348,15 K.	66
Figura 4.5. Massa específica da mistura ciclohexano (1) /n- hexadecano (2) como função da pressão a 413,15 K.	67
Figura 4.6. Massa específica da mistura ciclohexano (1) /n- hexadecano (2) como função da pressão a 413,15 K.	68
Figura 4.7. Compressibilidade isotérmica, k_T , versus fração molar, x_1 , para a mistura ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 348,15 K.....	72
Figura 4.8. Expansão térmica, α , versus fração molar, x_1 , para a mistura ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 348,15 K.	72
Figura 4.9. Volume de excesso versus fração molar da mistura binária ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 318,15 K.	73
Figura 4.10. Volume de excesso versus fração molar da mistura binária ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 363,15 K.	73
Figura 4.11. Massa específica experimental (símbolos) e calculada para o ciclohexano como função da pressão a várias temperaturas.....	77
Figura 4.12. Massa específica experimental (símbolos) e calculada para o n-hexadecano como função da pressão a várias temperaturas.....	78
Figura 4.13. Coeficientes de compressibilidade isotérmica experimental (símbolos) e calculada para o ciclohexano como função da pressão a várias temperaturas.	79
Figura 4.14. Coeficientes de compressibilidade isotérmica experimental (símbolos) e calculada para o n-hexadecano como função da pressão a várias temperaturas.	79
Figura 4.15. Coeficientes de expansão térmico experimental (símbolos) e calculado para o ciclohexano como função da temperatura a várias pressões.	80
Figura 4.16. Coeficientes de expansão térmico experimental (símbolos) e calculado para o n-hexadecano como função da temperatura a várias pressões.....	80
Figura 4.17. Volume de excesso experimental (símbolos) e calculados para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 34,474 MPa e várias temperaturas.	83
Figura 4.18. Coeficientes de compressibilidade isotérmica para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 34,474 MPa. Em várias temperaturas.....	84
Figura 4.19. Coeficientes de expansão térmica experimental (símbolos) e calculado para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 388,15 K e várias pressões.	84
Figura 5.1. Aparato do método de saturação a gás.....	90
Figura 5.2. Método de recirculação de fases.	90

Figura 5.3. Método de fluxo contínuo.	91
Figura 5.4. Tipo estático.	92
Figura 5.5. Esquema do aparato tipo sintético.	93
Figura 5.6. Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998).	94
Figura 5.7. Proposta do aparato experimental tipo I.	100
Figura 5.8. Proposta do aparato experimental tipo II.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de VGC para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).	8
Tabela 2.2. Classificação de Kw para classes de hidrocarbonetos (Watson e Nelson, 1933). ...	9
Tabela 2.3. Classificação de Ri para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).	10
Tabela 2.4. Classificação de I para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).	11
Tabela 3.1 Classificação do petróleo pelo grau API (Szklo, 2005).	20
Tabela 3.2. Dados experimentais e teóricos (CH) para componentes puros e misturas.	33
Tabela 3. 3. Desvio quadrático médio entre os dados experimentais e as correlações para a massa molecular e a razão carbono-hidrogênio.	47
Tabela 3.4. Desvio quadrático médio entre os dados experimentais e as correlações para a composição pna	50
Tabela 3.5. Desvio médio quadrático entre as previsões das Equações (3.36) a (3.40) e os dados experimentais da literatura (Boned et al., 2003)	37
Tabela 4.1 Dados de massa específica experimental em kg.m^{-3} para o sistema ciclohexano (1) / n-hexadecano (2) em diferentes pressões, temperaturas e composições.	64
Tabela 4.2. Coeficientes Estimados usados nas Equações (4.38) e (4.40)	67
Tabela 4.3. Coeficientes Estimados usados nas Equações (4.42), (4.43) e (4.44)	67
Tabela 4.4. Valores de compressibilidade isotérmica $k_T \times 10^3 / \text{MPa}^{-1}$ calculados a partir de dados de massa específica experimental	69
Tabela 4.5. Valores de expansão térmica $\alpha \times 10^3 / \text{K}^{-1}$ calculados a partir dos dados de massa específica experimental	70
Tabela 4.6. RMSD entre as massas específicas calculadas e a experimental dos componentes puros	74
Tabela 4.7. Parâmetros obtidos com os modelos	74
Tabela 4.8. RMSD entre as massas específicas experimentais e calculadas	81
Tabela 4.9. Parâmetros obtidos com o modelo para mistura.	81
Tabela 5.1 Tabela de resistência química (www.malavazi.com.br/oringaprest.htm)	97

NOMENCLATURA

VGC	<i>Viscosity gravity Constant</i>
K_w	Fator de Watson
R_i	<i>Refractivity interceptus</i>
I	Fator de Huang
CH	Razão carbono hidrogênio
m	Parâmetro de caracterização definido na Equação
ρ	Massa específica
d	densidade
ν	Viscosidade cinemática
η	Viscosidade dinâmica
n	Índice de refração
M	Massa molar
V	Volume molar
V^E	Volume de excesso
$S^{E\#}$	Entropia de excesso viscoso
$G^{E\#}$	Energia livre de Gibbs em excesso viscoso
$U^{E\#}$	Entalpia de excesso viscoso
$V^{E\#}$	Volume de excesso viscoso
T_{eb}	Temperatura de ebulição
R_M^E	Refratividade molar em excesso
R_M	Refratividade molar
G_{comb}^E	Termos combinatorial do UNIFAC
G_{res}^E	Termo residual do UNIFAC
$\Delta G^{E\#}$	
x_i	Fração molar do componente i
x_p	Fração molar do parafínico
x_n	Fração molar do naftênico
x_a	Fração molar do aromático
ϕ_i	Fração volumétrica
α	Coefficientes de expansão térmica
k_T	Compressibilidade isotérmica

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução Geral

O petróleo é uma mistura complexa, havendo predominância de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos (Freitas e Costa, 1969) além de outros constituintes (sulfurados, nitrogenados e oxigenados) que ocorrem normalmente na forma de compostos orgânicos. Devido a essa complexidade, a determinação da composição individual torna-se uma prática difícil, além de que, a composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem, não existindo assim, dois petróleos idênticos. Essa variação da composição impacta no rendimento e na qualidade das frações obtidas no processo de refino, para um dado esquema de refino.

O refino do petróleo consiste numa série de processamentos visando inicialmente a separação em frações pelo processo de destilação, com o intuito final de obter derivados de interesse comercial. As etapas de processamento podem ser físicas, químicas e de tratamento e originam as frações desejadas, podendo ser já o produto final ou serem carga de entrada para outras etapas de processamento que fornecem os derivados finais.

Dos processos de hidrorrefino podemos citar o hidrotreatamento (já existente no parque de refino brasileiro e está sendo ampliado o número de unidades) e o hidrocrackeamento (processo de fundo de barril que não existe ainda em nosso parque, mas está previsto para ser implementado). Um dos processos mais versáteis numa refinaria é o Hidrocrackeamento Catalítico (HCC) pois esse processo é capaz de converter a faixa de destilados que vai de gasóleos a resíduos em produtos médios a leves (Szklo, 2005). O HCC ocorre em pressões elevadas (3,34 a 19,25 MPa), na presença de hidrogênio, em temperaturas na faixa de 553,15-748,15 K. Este processo produz destilados médios de alta qualidade, por exemplo, diesel com alto índice de cetanas.

Vários processos de uma refinaria são destinados à quebra de moléculas do óleo pesado em moléculas de interesse industrial sendo isso realizado em temperaturas elevadas. Para tal, é importante se dispor de dados de equilíbrio de fases em altas temperaturas.

A temperatura é uma importante variável de processo pois permite o corte de frações refinadas com características desejadas, sendo que essa temperatura de operação pode se estender até centenas de graus centígrados. Entretanto, no limite superior de temperatura que se apresenta promissor para o fracionamento de óleos pesados, alguns solventes encontram-se em temperaturas acima da temperatura de ebulição normal, sendo necessária a influência da pressão como variável de processo para a adequada solubilização da carga.

Os esquemas de refino variam de uma refinaria para outra dependendo do derivado desejado. Avanços na tecnologia dos processos proporcionam o aparecimento de novas técnicas de refino de alta eficiência e rentabilidade devido a alguns fatores como, por exemplo, as mudanças nas características do petróleo.

Inicialmente, no caso do parque de refino do Brasil, este foi projetado baseando-se na utilização de petróleos importados que apresentavam elevado grau API (forma de expressar a massa específica do petróleo), que é uma boa característica para produção de derivados leves e médios, não sendo necessária uma refinaria muito complexa para produção de gasolina e diesel como principais produtos. Com as descobertas da Bacia de Campos, que é responsável por aproximadamente 80% da produção do petróleo nacional (Szklo, 2005; Perissé, 2007), o processamento de petróleo nacional aumentou. As correntes da Bacia de Campos têm características diferentes das dos óleos importados, sendo os óleos nacionais mais pesados que os importados.

Na Figura 1.1 está apresentada a evolução histórica do grau API das correntes de óleos processados no Brasil onde mostra que o grau API médio vem caindo ao longo dos anos.

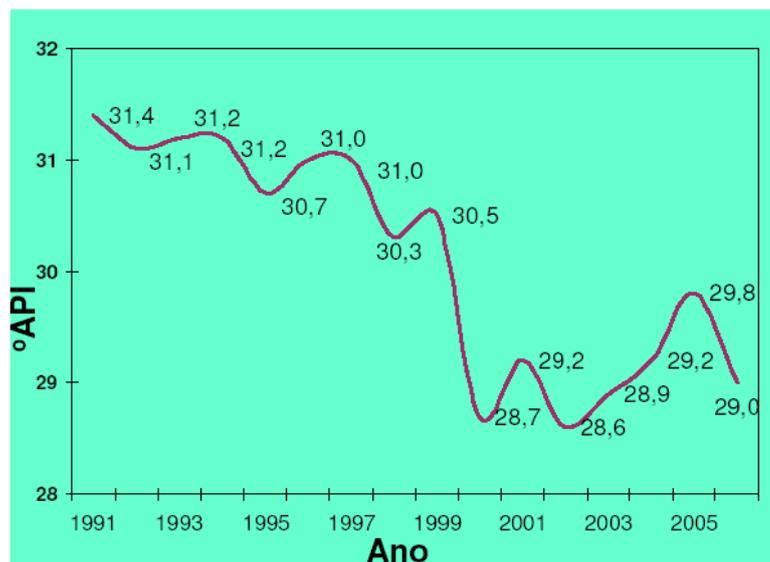


Figura 1.1. Grau API médio do petróleo processado no Brasil (Perissé, 2007).

Para um dado esquema de refino, as características do petróleo irão influenciar significativamente os produtos obtidos. Sendo assim, nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade a partir de qualquer carga de entrada, sendo de grande importância a caracterização do petróleo para que possa se definir o melhor processamento e obter a maior quantidade possível de derivados de petróleo de alto valor comercial.

Óleos pesados apresentam maior dificuldade de análise e caracterização em função da presença de componentes com grandes cadeias carbônicas, com um número vasto de isômeros

com propriedades cromatográficas bem parecidas, além de alta viscosidade, demandando, por exemplo, o uso de temperaturas altas para as análises.

Como as frações de petróleo são misturas complexas, compostas por um número muito grande de substâncias, é inviável considerar a composição completa da mistura em cálculos de engenharia química quando são estudadas frações médias a pesadas. Assim, usualmente a mistura é representada por um determinado número de componentes (e.g., três componentes, sendo um parafínico, um naftênico e um aromático). Adicionalmente, utilizar misturas sintéticas para representar essa fração permite o conhecimento exato da composição da mesma, assim como o conhecimento exato dos componentes presentes no sistema.

Métodos clássicos de caracterização utilizam propriedades físico-químicas que possam ser obtidas de forma mais simples, barata, rápida e precisa, como por exemplo a massa específica. A utilização de correlações existentes na literatura vem sendo uma alternativa importante para que uma estimativa da natureza química de frações de petróleo torne-se possível, porém, no geral, também foram baseadas e propostas para cargas leves.

Apesar da grande utilização das correlações na indústria de petróleo, sendo sugerido pelo American Petroleum Institute (API), esse método apresenta, em alguns casos, desvios acentuados quando aplicados aos óleos nacionais, sugerindo uma avaliação dessas correlações com o intuito de identificar as que apresentam menores desvios. Para tentar representar a realidade a mais próxima possível, sugere-se que sejam utilizados os fatores de caracterização em conjunto com as propriedades físico-químicas.

Dessa forma, o problema tecnológico de refino de frações pesadas de petróleo pode ser configurado como um problema de caracterização dessas frações e de busca de processos que possibilitem a obtenção de correntes fracionadas com propriedades especificadas para comercialização direta ou para carga de entrada em outros processos.

Devido à especificidade demandada em altas pressões e temperaturas, aparatos comerciais que operem em alta pressão são freqüentemente utilizados para determinação de equilíbrio de fases, porém a máxima temperatura utilizada é geralmente de 200 °C, não atendendo às temperaturas de interesse com flexibilidade de operação. Diante disto, uma proposta de um aparato experimental que opere em uma ampla faixa de temperatura e pressão foi desenvolvida nesta tese.

Estudos em alta temperatura dificultam a construção de dispositivos experimentais e visando aproveitar conhecimento nacional na operação de aparatos experimentais em alta pressão, parte do trabalho experimental foi desenvolvida no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA) e Laboratório de Propriedades de Petróleo – EQ/UFRJ sob a

coordenação do professor Krishnaswamy Rajagopal. O laboratório dispõe de equipamentos experimentais tanto para caracterização a baixa pressão quanto dispõe de células de equilíbrio de volume variável que operam em alta pressão, em temperatura de até 473,15 K (célula PVT comercial). Essa parceria foi de suma importância para ampliar o conhecimento de metodologias experimentais e também para o desenvolvimento da proposta da célula de equilíbrio para amplas faixas de pressão e temperaturas.

Esta tese teve como escopo a modelagem e a obtenção experimental de propriedades termofísicas de misturas de hidrocarbonetos visando a relação dessas propriedades com a composição da mistura, tendo como contexto tecnológico a problemática atual do parque de refino brasileiro. Nesse sentido, visou contribuir, em um contexto científico, com a disponibilidade de dados experimentais de propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos, tanto em alta quanto em baixa pressão, bem como contribuir com modelos matemáticos para a caracterização de frações de petróleo. No que diz respeito à contribuição experimental, foram obtidos dados de massa específica (obtida também em alta pressão e temperatura), viscosidade cinemática e índice de refração de misturas sintéticas representativas de frações de petróleo. No que diz respeito à modelagem, as propriedades físico-químicas citadas foram utilizadas visando a inferência da natureza química da mistura a partir dessas propriedades. Adicionalmente, uma proposta para a modelagem matemática de massa específica de líquidos comprimidos em alta pressão com um menor número de parâmetros que modelos da literatura foi desenvolvida.

Com o conhecimento adquirido na parte experimental em alta pressão, somado ao conhecimento prévio do grupo de pesquisa no qual se insere esta tese, foi desenvolvida uma proposta de um dispositivo experimental para atuar em amplas faixas de pressão e temperatura com o objetivo de estudar o comportamento de fases que sirvam para análise e caracterização de interesse.

A tese foi dividida em 6 etapas. No capítulo 1 foi mostrada uma introdução geral e os objetivos do trabalho desenvolvido.

No capítulo 2 está apresentado o estado da arte do assunto abordado.

A obtenção e utilização de propriedades físico-químicas a baixa pressão para o conhecimento da natureza química como a massa molar média, razão carbono-hidrogênio e teor de parafínicos, naftênicos e de aromáticos, além de uma avaliação de correlações existentes na literatura, estão apresentadas no capítulo 3.

A obtenção e modelagem de dados de massa específica a altas pressões e temperatura para um sistema sintético, tanto para componente puro quanto para mistura binária, encontram-se no capítulo 4.

No capítulo 5 está descrita uma proposta de um dispositivo experimental para obtenção de dados de equilíbrio em alta pressão e temperatura. Foi realizada uma abordagem dos métodos experimentais de obtenção de dados de equilíbrio em alta pressão.

Por fim, a conclusão geral é apresentada no capítulo 6.

Nos apêndices 1 a 6 encontram-se os trabalhos e artigos publicados durante o desenvolvimento da tese.

Capítulo 2

Estado da Arte

2. Estado da Arte

2.1. Caracterização de frações de petróleo

Os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. Os principais grupos de hidrocarbonetos presentes em frações leves e médias são os parafínicos (alcanos), parafínicos cíclicos (naftênicos) e os hidrocarbonetos aromáticos.

Os parafínicos são os hidrocarbonetos compostos somente por ligações simples, não apresentando estruturas cíclicas, podendo apresentar cadeias normais ou ramificadas. Quando há a presença de anéis nessas estruturas saturadas, esses hidrocarbonetos são conhecidos como naftênicos. Ligados aos anéis do composto naftênico, podem estar presentes radicais parafínicos normais ou ramificados, ou outra estrutura cíclica saturada (Thomas, 2001), sendo essa ramificação um grupo alquil. Esse braço alquil pode crescer de várias formas, dependendo da quantidade e o tipo de estruturas ligadas ao anel, podendo esse tamanho do braço alquil influenciar e dificultar a caracterização.

Realizar a caracterização de frações médias e pesadas do petróleo é mais difícil do que para frações leves, do ponto de vista analítico. Isto leva à necessidade de caracterização dessas frações, sendo realizada em geral a caracterização físico-química das frações de petróleo.

Para as frações pesadas, em particular, a insuficiência de dados experimentais de composição é agravada pela insuficiência de métodos de separação dessas frações que gerem resultados tão eficientes quanto aqueles utilizados em frações leves, além do reduzido número de propriedades que pode ser usado para esta caracterização (Farah, 2006). Por isto, complementa-se a caracterização por cálculos que estimam as informações desejadas, em geral utilizando as propriedades básicas como: massa específica, índice de refração, viscosidade e tensão superficial.

Um dos primeiros pesquisadores que propuseram caracterizar frações de petróleo foram Hill e Coats (1928), através de fatores de caracterização. Os autores propuseram uma relação empírica entre a viscosidade Saybolt e a densidade em que obtiveram o fator *viscosity gravity constant* (VGC). Este fator é definido em duas temperaturas de referência (310,95 e 372,15 K) e devem ser equivalentes, devendo fornecer o mesmo valor para VGC. Os autores concluíram que VGC assume diversos valores dependendo da característica química do petróleo, sendo aplicado para frações pesadas de petróleo (isto é, óleo lubrificante).

O fator VGC é usado para caracterizar frações de petróleo, conforme pode-se observar na Figura 2.1.

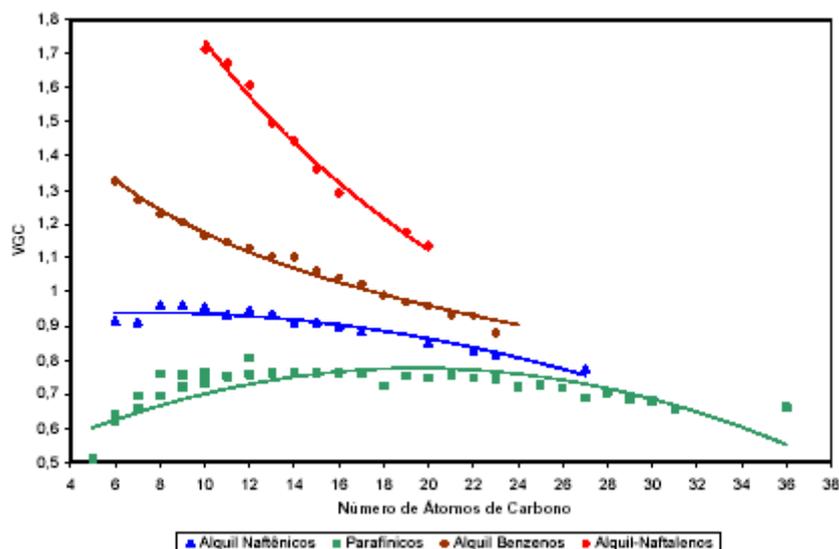


Figura 2.1. Valores de VGC para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Uma classificação de frações pode ser realizada segundo o VGC e algumas faixas de valores foram propostas, sendo umas das mais recentes a apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Valores de VGC para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Faixa de VGC	Classificação
$VGC < 0,60$	Parafínicos de baixa massa molar
$0,60 < VGC < 0,70$	Parafínicos de média a elevada massa molar
$0,70 < VGC < 0,80$	Parafínicos de elevada massa molar
$0,80 < VGC < 0,90$	Alquil-naftênicos de longa cadeia parafínica
$0,90 < VGC < 1$	Alquil-naftênicos de média e pequena cadeia parafínica
$1 < VGC < 1,2$	Alquil-aromáticos de longa cadeia parafínica
$1,2 < VGC < 1,5$	Alquil-aromáticos de pequena cadeia parafínica
$VGC > 1,5$	Alquil-naftalenos de pequena cadeia parafínica e naftaleno

Como o VGC foi proposto para frações pesadas, Riazi e Daubert (1980) propôs uma modificação na equação de Hill e Coats de forma a aplicá-la a frações leves e definiu um novo fator, o VGF, em função dos mesmos parâmetros que o VGC. Dessa maneira, os fatores VGC e VGF abrangem a caracterização de todas as frações de petróleo.

Também em meados da década de 30, o fator de Watson (K_w) foi proposto por Watson e Nelson (1933). Baseado na relação entre densidade e temperatura de ebulição de diversos tipos de hidrocarbonetos, os autores verificaram que hidrocarbonetos da mesma classe distribuíram-se regularmente no gráfico. Esse fator é utilizado como um caracterizador conforme podemos observar na Figura 2.2.

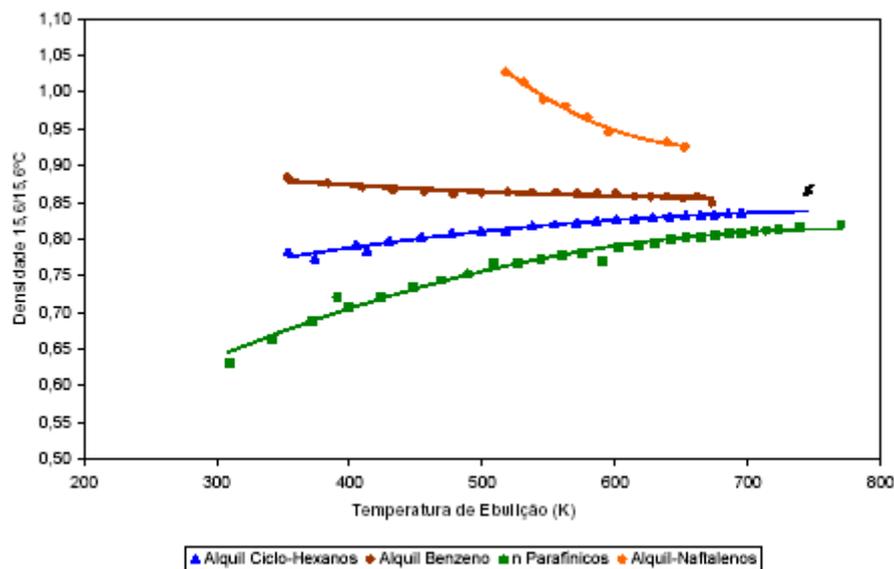


Figura 2.2. Relação entre densidade e temperatura de ebulição (Farah, 2006).

A partir desses valores, uma classificação para caracterizar classes de hidrocarbonetos pode ser determinada, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Classificação de K_w para classes de hidrocarbonetos (Watson e Nelson, 1933).

Faixa de K_w	Classificação
$K_w > 13$	Parafinas de elevada massa molar
$12 < K_w < 13$	Parafinas de média e baixa massa molar
$11 < K_w < 12$	Naftênico puros ; alquil naftênicos de cadeia parafínicas
$10 < K_w < 11$	Naftênico puros ; alquil aromáticos de cadeia parafínica média
$9 < K_w < 10$	Aromáticos condensados e alquil-naftalenos de pequena cadeia.

Posteriormente, Kurtz e Ward (1936) citado por Riazi (2005) definiu um fator chamado de *Refractivity interceptus* (R_i) em função do índice de refração e da massa específica, sendo aplicável para frações claras de petróleo. Os autores observaram uma

linearidade entre as propriedades massa específica e índice de refração para hidrocarbonetos de uma mesma classe, conforme pode ser observado na Figura 2.3.

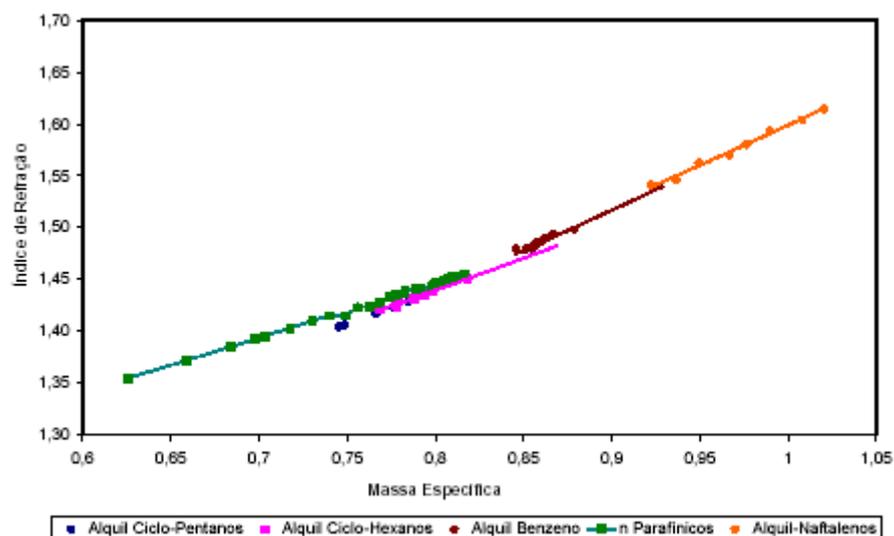


Figura 2.3. Relação entre massa específica e índice de refração a 293,15 K para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Uma classificação para as frações de petróleo segundo os valores de Ri pode ser vista na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Classificação de Ri para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Faixa de Ri	Classificação
$R_i > 1,08$	Aromáticos policíclicos
$1,08 > R_i > 1,06$	alquil naftalenos
$1,06 > R_i > 1,05$	alquil benzenos de cadeia média e olefinas
$1,05 > R_i > 1,04$	parafínicos
$1,054 > R_i > 1,02$	Naftênicos puros e alquil-naftênicos
$1,02 > R_i$	Naftênicos policíclicos

Posteriormente, Huang (1977) citado por Riazi (2005), propôs outro fator apenas em função do índice de refração, denominado de Fator de Huang (I). O autor observou que o fator varia de forma definida, para uma determinada classe de hidrocarbonetos, como função do número de átomos de carbono na molécula e da classe da substância.

Uma classificação de frações de petróleo de acordo com os valores obtidos para o fator de Huang pode ser observada na Tabela 2.4 e pode-se novamente observar pela Figura 2.4 que cada fração de petróleo tem uma faixa de valor definido para o fator de Huang.

Tabela 2.4. Classificação de I para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Faixa de I	Classificação
$I < 0,22$	Parafinas de baixa massa molar
$0,22 < I < 0,24$	Parafinas de média massa molar; naftênicos puros
$0,24 < I < 0,26$	Parafinas de elevada massa molar; alquil naftênicos de cadeia parafínica médias
$0,26 < I < 0,28$	Alquil- naftênicos de pequena cadeia parafínica ; alquil aromáticos de cadeia parafínica longa
$0,28 < I < 0,30$	Aromáticos simples e alquil-benzenos de pequena cadeia parafínica.
$0,34 < I$	Alquil-naftalenos e naftenos-aromáticos condensados.

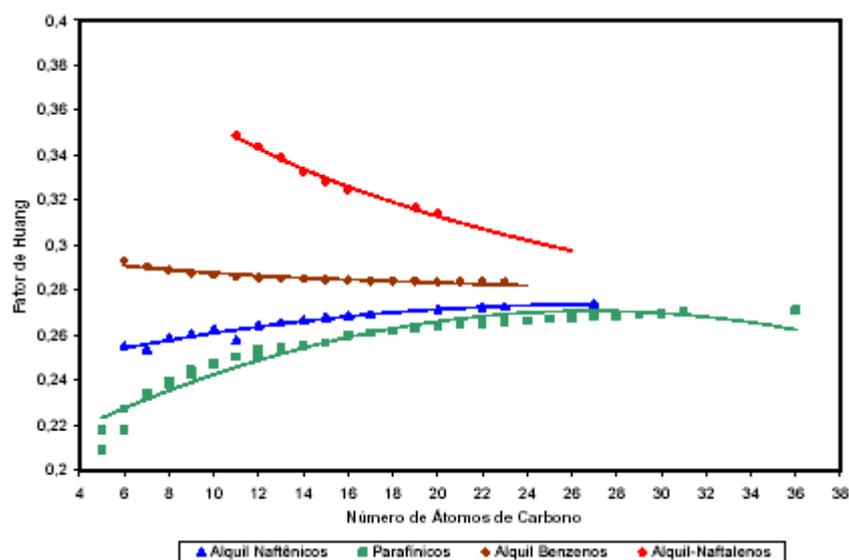


Figura 2.4. Valores de I para classes de hidrocarbonetos (Farah, 2006).

Um estudo comparativo dos fatores de caracterização utilizados para predição da composição de frações de petróleo foi realizado por Riazi e Daubert (1980, 1986). Foram comparados os fatores de caracterização Kw, VGC, Ri e I, e os autores concluíram que os valores de Ri e VGC para hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos são melhores caracterizadores que os outros fatores. Assim, um único valor de Ri, por exemplo, pode caracterizar toda uma família de hidrocarbonetos.

Usando a mesma abordagem de Riazi e Daubert (1980, 1986), El Hadi e Bezzina (2005) propuseram correlações para o cálculo da porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, para cortes de destilação com temperatura normal de ebulição de até 573,15 K, sendo as propriedades de entrada, o índice de refração, a massa específica, a temperatura de ebulição e a razão carbono-hidrogênio.

Atualmente, com a crescente produção de petróleo pesado, as características do petróleo são diferentes de quando esses fatores foram propostos. Com isso, novos desafios na caracterização surgem decorrente de alguns fatores, como a pouca disponibilidade de dados experimentais de propriedades físico-químicas básicas que possam ser utilizadas para caracterizar a fração de petróleo e mesmo a insuficiência de dados experimentais de hidrocarbonetos puros com ponto de ebulição elevado.

Assim, esforços envolvendo novas formas de caracterização de petróleo e suas frações têm sido realizados, como os trabalhos de Albahri et al. (2003), Riazi (1987), Albahri (2006), El Hadi e Bezzina (2005), Riazi (2005), entre outros.

Além dos fatores de caracterização, correlações para estimar propriedades moleculares como massa molar e razão carbono- hidrogênio são utilizadas a partir de propriedades básicas como massa específica, índice de refração, viscosidade, entre outros.

A predição da massa molar pode ser feita a partir de alguns conjuntos de propriedades. Riazi e Daubert (1980) propuseram uma relação quando a temperatura de ebulição e a densidade estiverem disponíveis. Os autores observaram que para número de carbonos acima de vinte e cinco essa correlação não apresentava bons resultados. Para frações mais pesadas a temperatura de ebulição pode não estar disponível e nesse caso Riazi e Daubert (1987) propuseram uma correlação, válida para massa molar numa faixa de 200-800 g/mol, utilizando viscosidade cinemática e a densidade como propriedades de entrada.

Riazi e Daubert (1980) desenvolveram várias correlações em termos do Ri e do VGC em que viscosidade, densidade, massa específica e índice de refração são requeridos como propriedades de entrada. As frações foram divididas em leves (massa molar menor que 200 g/mol) e pesadas (com massa molar maior que 200 g/mol).

Dois outros parâmetros de entrada foram utilizados por Riazi e Daubert (1986) no desenvolvimento de novas correlações para caracterizações das classes parafínicas, naftênicas e aromáticas (pna): a razão carbono-hidrogênio (razão CH) e um parâmetro m . A razão carbono-hidrogênio é a razão em massa de carbono e hidrogênio na amostra e caracteriza diferentes tipos de óleo e derivados de petróleo. Os autores mostraram uma faixa de valores para razão CH sendo de 5,1 a 5,8 para parafínicos; de 6 a 7 para naftênicos e de 7 a 12 para

aromáticos. Já o fator m foi definido baseando-se na linearidade da relação entre o índice de refração e o inverso da massa molar. Para compostos aromáticos, os valores aumentam com o aumento do número de anéis. Os autores mostraram que a variação do parâmetro é de -9 a -8 para parafínicos, de -5 a -4 para naftênicos e de 2 a 44 para aromáticos.

A acurácia na caracterização através de modelagem da composição e propriedades termofísicas de misturas com um número grande de componentes é um desafio, especialmente quando se têm grandes assimetrias em comprimento de cadeia e natureza da substância química.

Outra abordagem freqüentemente empregada na caracterização é a utilização de “lumps” (Aye e Zhang, 2005; Nichita e Leibovici, 2006), na qual substâncias representativas de famílias químicas são usadas como pseudo-componentes na mistura. Um importante passo nesse processo é a escolha adequada do número mínimo de substâncias necessárias para simplificar a descrição da composição da mistura. Em geral, parâmetros estruturais dos “lumps” (por exemplo, número de carbonos do braço lateral em uma substância alquilbenzeno) são usados como incógnitas na modelagem termofísica de multicomponentes (Ranzi et al., 2001).

Uma aplicação dos conceitos mencionados acima é a indústria de petróleo, preocupada com misturas de hidrocarbonetos com uma faixa grande de tamanho de cadeia e natureza química que variam desde parafínicos até componentes aromáticos. Neste campo, algumas propriedades são freqüentemente usadas para caracterização de misturas e aparecem em correlações entre propriedades termofísicas e composição, e entre as propriedades termofísicas, como massa específica a 293,15 K, densidade a 288,75 K, viscosidade a 310,95 K, e índice de refração a 293,15 K (Riazi, 2005).

2.2. Modelagem de massa específica em alta pressão

Dentre as propriedades termofísicas, a massa específica é especialmente importante devido a várias relações formais entre propriedades volumétricas e outras propriedades termodinâmicas (Smith et al., 2000), além das relações entre a massa específica e outras propriedades termofísicas. Como exemplo, uma modelagem precisa de dados de massa específica em diferentes condições de temperatura e pressão permite uma correta e simples extrapolação e interpolação computacional dessa propriedade, bem como também outras funções termodinâmicas como o calor específico.

A acurácia na modelagem de massa específica sob uma faixa extensiva de temperatura e pressão é uma tarefa desafiadora, até mesmo para fluidos puros simples. Uma importante razão é o grande impacto do termo repulsivo do potencial de interação intermolecular em propriedades termodinâmicas de sistemas em altas pressões, propriedades essas que não são modeladas facilmente através de aproximações tradicionais (Pitzer e Sterner, 1994; Randzio e Deiters, 1995; Gregorowicz et al., 1996). Como exemplo dessa dificuldade, Pitzer e Sterner (1994) modelaram massa específica de água pura e do dióxido de carbono sob uma larga faixa de temperatura e pressão com equações multi-paramétricas. Foram necessários 26 parâmetros para correlacionar dados de dióxido de carbono e 27 parâmetros para a água pura, o que vem a ser um número muito elevado para muitas aplicações de engenharia.

Segundo Gregorowicz et al. (1996), muitas equações multi-parâmetricas podem representar dados de massa específica com acurácia, inclusive nos pontos extremos da variação isotérmica da capacidade calorífica, da compressibilidade isotérmica, da velocidade de som e da expansão térmica com a pressão, que não é o caso quando são empregados modelos simples (Randzio e Deiters, 1995; Gregorowicz et al., 1996).

Hemptinne e Ungerer (1995) testaram seis Equações de Estado (EDE) no cálculo da massa específica de hidrocarbonetos em alta pressão. As equações testadas foram Peng Robinson (1976); Peng Robinson com volume de translação, seguindo a aproximação de Peneloux et al. (1982); SBR (Behar et al., 1985); *Chain-of-Rotators* (Chien et al., 1983); modelo Lee-Kesler (1975); e uma modificação desse último modelo proposta pelos autores. Hemptinne e Ungerer (1995) concluíram que os melhores modelos são o de Lee-Kesler modificado para cadeias pequenas e *Chain-of-Rotators* para cadeias maiores. Nesta comparação, erros relativos de 2 a 3% foram considerados moderados, e erros maiores que 4% foram considerados altos.

Sant'Ana et al. (1999) compararam modelos de translação de volume dependente da temperatura para a predição de massa específica de hidrocarbonetos. Os autores apontaram o modelo de Ungerer e Batut (1997) como uma possível escolha apresentando desvios relativos de 0,64 a 2,43%.

Nasrifar et al. (2000) apresentaram um modelo de estados correspondentes para massa específica de líquidos comprimidos e compararam este modelo com os modelos de Yen e Woods (1996); Chueh e Prausnitz (1969); Brelvi e O'Connell (1975); Thomson et al. (1982); Lee e Liu (1995); e Aalto et al. (1996). Nasrifar et al. (2000) concluíram que o modelo deles é superior aos outros no caso de hidrocarbonetos, refrigerantes e alguns gases leves. O desvio relativo global foi de 0,77%, enquanto o desvio dos outros modelos atingiu uma faixa de 1,0 a

2,2%. Mais tarde, Eslami e Azin (2003) apresentaram um modelo para massa específica de líquidos comprimidos e compararam seus resultados com os modelos de Thomson et al. (1982) e Nasrifar et al. (2000), apresentando acurácia semelhante para aqueles obtidos com os outros modelos.

Outra abordagem relacionada a massa específica em altas pressões é a isoterma linear apresentada por Parsafar e Mason (1993). Esse modelo prevê uma relação linear entre o fator de compressibilidade e a massa específica.

2.3. Equilíbrio de fases em alta pressão

Dados de equilíbrio de fase é uma informação essencial para o entendimento do comportamento de misturas, e uma etapa cada vez mais necessária aos processos refere-se à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, podendo-se citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e onerosa (Christov e Dohrn, 2002). Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas obtidas a partir de dados de ELV torna-se um processo necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, dificilmente será uma tarefa considerada dispensável.

O comportamento termodinâmico de sistemas multicomponentes, incluindo hidrocarbonetos, é de interesse considerável na extração e no refino de petróleo. Com isso, vários trabalhos têm envidado esforços para obter dados experimentais de equilíbrio para misturas de hidrocarbonetos.

Peters et al. (1993) estudaram o comportamento de fase de misturas binárias do sistema propano + hexacontano ($n\text{-C}_{60}\text{H}_{122}$) numa faixa de temperatura de aproximadamente 310 K até 430 K e pressões de até 15 MPa. Os autores observaram um equilíbrio trifásico (líquido + líquido + vapor) próximo à região crítica do propano.

Joyce e Thies (1998) estudaram o ELV para o sistema binário hexano + hexadecano numa faixa de temperatura de 472 a 623 K e pressões de 0,62 a 4,64 MPa. A pressão crítica

da mistura e suas composições também foram determinadas para as três temperaturas mais altas.

Cebola et al. (1998) estudaram o comportamento de fase do sistema ternário metano + n-hexano + n-tetradecano. As medidas foram realizadas em várias composições, em duas temperaturas (348,15 K e 383,15 K) e pressões próximas a 24 MPa. Além desses dados, medidas de massa específica de ambas as fases foram realizadas. Os dados experimentais permitiram avaliar a eficiência de três modelos termodinâmicos diferentes na predição das propriedades de misturas ternárias a partir de informação dos constituintes dos sistemas binários. Os autores concluíram que modelos termodinâmicos relativamente simples podem dar uma descrição adequada das composições de fase (exceto perto do ponto crítico). Porém, para descrever simultaneamente o comportamento de fase e a massa específica são exigidos modelos termodinâmicos que envolvam várias substâncias de referência para assegurar uma boa descrição.

No que diz respeito a dados de equilíbrio de fases, vários trabalhos são encontrados na literatura sobre diversas maneiras de obtenção experimental desses dados.

Meskel-Lesavre et al. (1981) determinaram dados de ELV e volume molar de líquidos saturados da mistura binária etano + n-dodecano utilizando um aparato estático. O volume da célula de equilíbrio pode ser variado através da movimentação de um pistão por um fluido pressurizado. Para validação do equipamento, os dados P,T e x obtidos foram comparados com dados da literatura dentro de 0,9% no pior caso e dentro de 0,25% a 373,15 K.

Yan et al. (1991) projetaram e construíram um aparato para medição de propriedades termodinâmicas (solubilidade, viscosidade e massa específica) de óleos pesados em temperaturas de até 590 K e pressões até 12 MPa.

Wisniewska et al. (1993) desenvolveram um equipamento para a medição do ELV baseado em um ebuliômetro de Rogalski e Malanowski (1980), projetado para medidas em baixas pressões. Curvas de pressão de vapor para água, benzeno, ciclohexano e n-heptano até 1 MPa foram obtidas, bem como o ELV de misturas binárias benzeno + n-heptano e benzeno + ciclohexano. Os resultados foram satisfatórios tanto para as substâncias puras quanto para misturas para fins de validação do procedimento experimental.

Joyce e Thies (1998) utilizaram um aparato de fluxo contínuo para estudar o ELV dos sistemas binário n-hexano + n-hexadecano e n-hexano + 1 hexadecanol numa faixa de temperatura de 472 a 623 K e pressões de 0,62 a 4,64 MPa.

No trabalho de Joyce et al. (2000) os autores utilizaram o mesmo aparato experimental para estudar o ELV dos sistemas n-hexano + tetracosano e n-hexano + hexatriacontano numa faixa de temperaturas de 473,0 a 622,9 K e pressões de 0,62 a 6,45 MPa.

Daridon et al. (2002) desenvolveram um aparato para determinar visualmente mudanças de fase sólido-líquido em sistemas complexos. O aparato foi usado para medir a temperatura de desaparecimento da fase sólida em pressões até 100 MPa de várias misturas sintéticas compostas de distribuições regulares de n-parafinas que variaram de 13 a 24 carbonos. Depois de alguns testes bem sucedidos com componentes puros, o dispositivo foi usado para medir o comportamento de fase sólido-líquido envolvendo várias misturas de parafinas normais pesadas.

Domanska e Morawski (2004) estudaram o equilíbrio sólido líquido de n-alcanos (tridecano, n-hexadecano, octadecano, ou eicosano) + ciclohexano numa faixa de temperatura de 293 a 363 K e pressões até próximo de 1 GPa, usando um aparato termostatizado baseado no método dinâmico sintético, para as medidas de pressões e de mudança de fase líquida para a sólida em soluções isotérmicas binárias.

Capítulo 3

Caracterização utilizando propriedades físico-químicas em baixa pressão

3. Caracterização utilizando propriedades físico-químicas em baixa pressão

3.1. Aspectos teóricos

Para a previsão e acompanhamento do comportamento de um reservatório durante a sua vida produtiva é de suma importância as informações sobre as alterações sofridas tanto pelos fluidos que permanecem no reservatório como pelos que são produzidos, visto que essas alterações podem refletir nos derivados de petróleo obtidos pelos processos de separação.

A determinação analítica da composição e de propriedades físico-químicas ou métodos de cálculos que permitam estimar a composição e as propriedades físico-químicas são utilizados para prever o comportamento químico e físico-químico de uma substância (Farah, 2006).

Um conhecimento acurado de propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos, de frações de petróleo, de óleos crus, e de gases do petróleo é importante pois, como citado por Farah (2006), “caracterizar uma substância significa descrever como ela se comporta do ponto de vista químico e físico-químico - reatividade, afinidades, incompatibilidades, estabilidade, solubilidade, facilidade para vaporizar, facilidade para cristalizar, facilidade para escoar, e outras características.”

Esta caracterização permite prever o desempenho das substâncias quando utilizadas em processos ou em equipamentos aos quais se destinam, melhorando o projeto e operação relacionados à produção do petróleo, processamento e refino.

Devido à dificuldade de se conhecer a composição química de frações médias e pesadas do petróleo, na caracterização química de frações e derivados (constituídos por misturas complexas) uma prática comum é agrupar os componentes em torno de componentes fundamentais que têm grandes concentrações e propriedades que são representativas, ou usar o conceito de frações de petróleo. Devido isso, há uma necessidade da utilização de métodos simples de caracterização dessas frações, sendo realizada em geral a caracterização físico-química das frações de petróleo a partir de propriedades básicas que são obtidas experimentalmente e em seguida estimar a composição e outras propriedades conforme o tipo de hidrocarboneto.

A seguir, serão mostradas algumas propriedades importantes para a caracterização baseada em Riazi (2005).

3.1.1. Definição de algumas propriedades físico-químicas

3.1.1.1. Massa específica (ρ), densidade (d) e Grau API

A massa específica é a propriedade mais simples de ser obtida e a mais usada para caracterização físico-química do petróleo e suas frações. Tem várias aplicações no setor de petróleo indo desde a produção e processamento até seu transporte e armazenamento. Ela é definida como a relação entre a massa e o volume do fluido, sendo essa propriedade uma função de estado e depende da temperatura e pressão.

A densidade é a relação entre a massa específica da substância a uma dada temperatura e a massa específica da água a uma outra temperatura que pode ser a mesma que aquela da substância. Na indústria do petróleo adota-se a temperatura de referência de 288,65 K; sendo a massa específica da água nessa temperatura de $999 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

O Instituto de Petróleo Americano (API) definiu o grau API para quantificar a qualidade dos produtos de petróleo e os óleos crus como sendo:

$$\text{Grau API} = \frac{141,5}{d(288,65K)} - 131,5 \quad (3.1)$$

A partir dessa definição tem-se uma classificação para o petróleo conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação do petróleo pelo grau API (Szklo, 2005).

Classificação	Grau API
Leve	Acima de 31,1
Médio	22,3 a 31,1
Pesado	10,0 a 22,3
Extrapesado	Inferior a 10,0

3.1.1.2. Temperatura de ebulição (T_b)

A uma dada pressão, o ponto de ebulição corresponde à temperatura em que vapor e líquido estão em equilíbrio. Para petróleos de composição desconhecida, a T_b pode ser representada pela curva de temperatura versus porcentagem volumétrica (ou fração) da mistura vaporizada. Quando esta propriedade está disponível, é um dos parâmetros mais importantes de caracterização para hidrocarbonetos.

3.1.1.3. Massa molar (M)

Essa propriedade nos fornece um indicativo do tamanho da molécula e da sua estrutura. Usualmente não é medida em laboratório e, talvez, devido à baixa acurácia na medida experimental (principalmente para frações pesadas) geralmente não é apresentada quando se reporta juntamente com outras propriedades de fração petróleo. No caso de mistura, esta propriedade é calculada conforme a seguinte equação:

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (3.2)$$

em que M é a massa molar da mistura; x_i é a fração molar do componente i e M_i é massa molar do componente i .

3.1.1.4. Índice de refração (n)

O índice de refração é outro parâmetro de caracterização utilizado para estimar a composição e qualidade de frações de petróleo. Os valores do índice de refração para hidrocarbonetos variam desde 1,3 até 1,6 sendo $n_{\text{aromático}} > n_{\text{naftênico}} > n_{\text{parafínico}}$.

Apesar de servir como indicativo da caracterização físico-química das frações de petróleo, tem como desvantagem o fato de não ser realizada regularmente e tem uso limitado de acordo com o tipo de frações. Frações mais pesadas são mais escuras, dificultando a leitura.

3.1.1.5. Viscosidade Cinemática (ν)

Essa propriedade é definida como a razão da viscosidade absoluta (dinâmica) e a massa específica na mesma temperatura. Valores dessa propriedade são geralmente medidos e reportados em duas temperaturas: 310,95 e 372,15 K. A viscosidade cinemática é usada como parâmetro de caracterização especialmente para frações onde a temperatura de ebulição não está disponível.

3.1.1.6. Razão carbono hidrogênio (CH)

A definição de CH é a razão entre a massa de carbono e a massa de hidrogênio e este parâmetro é importante pois indica o grau de saturação de hidrocarboneto (Riazi, 2005) e é capaz de caracterizar o tipo de hidrocarboneto. Diferentes grupos de hidrocarbonetos têm

diferentes fórmulas moleculares logo, diferentes CH. Sendo assim, $CH_{\text{parafínicos}} < CH_{\text{naftênicos}} < CH_{\text{aromáticos}}$.

3.1.2. Correlações

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e com isso o conhecimento dos componentes químicos e a composição de todos os componentes torna-se uma tarefa difícil, podendo a caracterização química das frações de petróleo e seus produtos ser feita completamente para frações leves, e é analiticamente inviável para outras frações.

Resultados satisfatórios são obtidos quando métodos analíticos são usados em frações leves para sua caracterização. Caso contrário, o custo é alto e sua aplicação está incompleta para outras frações. Em contra partida, métodos de caracterização físico-química para frações de petróleo são usados, provendo uma estimativa rápida, barata, e segura de propriedades químicas.

Para frações pesadas, há uma insuficiência de dados publicados e de métodos de separação eficientes, e também há um número pequeno de propriedades que podem ser usadas para esta caracterização. Em geral, propriedades precisas disponíveis, por exemplo, massa específica, viscosidade, índice de refração e tensão superficial são utilizadas.

3.1.2.1. Indicadores moleculares

Existem diversas correlações para o cálculo da massa molar de frações de petróleo, dependendo das propriedades que se tenha disponíveis para serem utilizadas como parâmetros de entrada, porém serão citadas aqui somente aquelas que foram avaliadas na presente tese. Correlações de Riazi e Daubert (1987) para estimativa de propriedades estruturais a partir de propriedades físico-químicas como viscosidade cinemática, densidade e índice de refração foram propostas. Para a massa molar têm-se as seguintes correlações:

Massa molar:

$$M = 1,51723 \times 10^6 \exp(-1,95411 \times 10^{-1} v - 9,63897 d + 0,16247 v d) v^{0,5637} d^{6,89383} \quad (3.3)$$

$$M = 4 \times 10^{-9} \exp(-8,9854 \times 10^{-2} v + 38,106 I) v^{0,6675} I^{-10,6} \quad (3.4)$$

Razão carbono-hidrogênio:

$$CH = 2,523 \times 10^{-12} \exp(0,482811 v + 29,98797 d - 0,55768 v d) v^{-0,146565} d^{-20,31303} \quad (3.5)$$

$$CH = 2,143 \times 10^{-12} \exp(0,2832 v + 53,7316 I - 0,91085 v I) v^{-0,17158} I^{-10,88065} \quad (3.6)$$

O fator I presente nas Equações (3.4) e (3.6) está definido na seção 3.1.2.2.

3.1.2.2. Fatores de caracterização

Vários pesquisadores definiram fatores de caracterização de misturas a partir do estudo do comportamento dos componentes puros, sendo esses fatores expressos através de algumas propriedades básicas como massa específica, índice de refração e viscosidade. Entre estes fatores, pode-se citar como principais:

Kw: Fator proposto por Watson e Nelson (1933) a partir da massa específica e temperatura de ebulição.

$$K_w = \frac{(1,8T_b)^{1/3}}{d} \quad (3.7)$$

em que T_b é a temperatura de ebulição em Kelvin, d é a densidade.

VGC: Proposto por Hill e Coats (1928) a partir da viscosidade e a da massa específica.

$$VGC = \frac{\rho - 0,664 - 0,1154 \log(v_1 - 5,5)}{0,94 - 0,109 \log(v_1 - 5,5)} \quad (3.8)$$

$$VGC = \frac{\rho - 0,108 - 0,1255 \log(v_2 - 0,8)}{0,90 - 0,097 \log(v_2 - 0,8)} \quad (3.9)$$

VGF: Fator proposto por Riazi (1979), que é equivalente ao VGC porém ele é utilizado para frações leves.

$$VGF = -1,816 + 3,484\rho - 0,1156 \ln v_1 \quad (3.10)$$

$$VGF = -1,948 + 3,535\rho - 0,1613 \ln v_2 \quad (3.11)$$

em que v_1 e v_2 das Equações (3.8) a (3.11) são as viscosidades cinemáticas a 310,95 e 372,15 K, respectivamente.

Ri: Sugerido por Kurtz e Ward (1936) a partir da massa específica e do índice de refração.

$$Ri = n - \frac{\rho}{2} \quad (3.12)$$

I: Fator proposto por Huang (1977) a partir do índice de refração.

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3.13)$$

m: Parâmetro proposto por Riazi (1986) a partir da massa molar e do índice de refração.

$$m = M(n - 1,475) \quad (3.14)$$

3.1.2.3. Composição pna

Várias correlações são propostas na literatura para a predição das frações molares parafínicas, naftênicas e aromáticas (pna). Da mesma forma que no item 3.1.2.1 foram apresentadas apenas as correlações que foram utilizadas neste trabalho, segue-se o mesmo raciocínio neste item.

Riazi e Daubert (1986), propuseram as seguintes correlações para a predição das frações molares parafínicas, naftênicas e aromáticas:

$$x_p = -13,359 + 14,4591 Ri - 1,41344 VGF \quad (3.15)$$

$$x_n = 23,9825 - 23,33304 Ri + 0,81517 VGF \quad (3.16)$$

$$x_a = 1 - (x_p + x_n) \quad (3.17)$$

Os parâmetros *VGF* e *Ri* foram definidos nas Equações (3.10) e (3.12), respectivamente.

3.1.3. *Lumps*

Uma modelagem precisa da relação entre composição e propriedades termofísicas de misturas com um número grande de componentes é um desafio, especialmente com grandes assimetrias em comprimento de cadeia e natureza química. Esta tarefa pode ser feita através da modelagem por “lumps”, onde substâncias chaves representativas de famílias químicas são usadas como pseudo-componentes na mistura.

Em geral, parâmetros estruturais dos “lumps” (por exemplo, número de carbonos da cadeia lateral numa substância alquil-benzeno) são usados como incógnitas na modelagem termofísica de correntes multicomponentes. A utilização de misturas sintéticas na modelagem permite um estudo detalhado da equação de estado e/ou a formulação matemática, pois assim eliminam-se as incertezas associadas com a caracterização de misturas desconhecidas (Angelos et al., 1992).

Uma vez que uma modelagem apropriada é empregada, propriedades termofísicas podem ser utilizadas para obter, por inferência, a composição da mistura, e então outras propriedades não medidas. Porém, a solução desse sistema de equações (regra de mistura para cada propriedade monitorada) e incógnitas (composições e parâmetros estruturais do lump) geralmente é muito sensível a erros experimentais. Por este motivo, correlações semi-empíricas entre propriedades termofísicas e composição ou propriedades relacionadas à composição (por exemplo, relação carbono-hidrogênio) têm sido largamente usadas na literatura (Riazi e Al-Sahhaf, 1996; Riazi, 1997, Albahri et al., 2003; El Hadi e Bezzina, 2005, Riazi, 2005), no lugar de uma modelagem físico-química com fundamentação rigorosa.

3.2. Metodologia experimental

3.2.1. Obtenção de propriedades físico-químicas em baixa pressão

As medidas experimentais das propriedades físico-químicas foram realizadas a pressão atmosférica, no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA/EQ/UFRJ). Foram utilizadas as substâncias puras e mistura de n-heptano (Tedia, 99% pureza), n-

hexadecano (Spectrum, P.A.), ciclohexano (Tedia, 99,5% pureza) e benzeno (Merck, 99,7% pureza) nas temperaturas de 288,75 a 310,95 K (dependendo da propriedade medida).

Todos os experimentos foram obtidos em duplicata autêntica, e as temperaturas foram controladas numa margem de 0,1 K para a viscosidade e índice de refração e 0,01 K para a massa específica.

Os métodos experimentais permitiram uma boa precisão para a massa específica (aproximadamente $0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), viscosidade (dentro de 0,12 a 1,4 %), e índice de refração (aproximadamente 1×10^{-4}).

As misturas foram preparadas pela pesagem das substâncias numa balança analítica com precisão de 10^{-7} kg e as medidas foram feitas em seguida para se evitar qualquer alteração na composição.

3.2.1.1. Massa específica

A medição da massa específica foi realizada num densímetro Anton Paar DMA 4500 e está baseada na medição do período de oscilação da vibração da amostra líquida num tubo em U.

3.2.1.2. Viscosidade Cinemática

A medida da viscosidade é muito utilizada para caracterizar frações de petróleo, havendo diversas possibilidades de se obtê-la experimentalmente e correlacioná-la com outras propriedades. O método experimental mais utilizado atualmente é viscosímetro cinemático. A obtenção dos dados de viscosidade foi realizada utilizando viscosímetros Cannon Fenske n^os 25,50 e 100 – Dependendo da viscosidade da amostra.

A determinação da viscosidade consiste em anotar o tempo de escoamento de um volume da amostra através de um tubo capilar, que apresenta um diâmetro escolhido de acordo com a ordem de grandeza da viscosidade da amostra.

3.2.1.3. Índice de Refração

As medidas experimentais foram realizadas num refratômetro Leica Abbe Mark II colocando uma pequena gota de amostra na superfície do prisma de medição. Enquanto observa-se através do ocular ajustável, gira-se o botão de controle de ajuste até que a linha de sombra apareça.

3.3. Modelagem por correlação

3.3.1. Abordagem da literatura

3.3.1.1. Indicadores moleculares

Foram avaliadas as correlações apresentadas nas Equações (3.3) a (3.6) utilizando os dados das propriedades físico-químicas obtidas no item 3.2.1.1 a 3.2.1.3. Os sistemas estudados foram n-heptano + ciclohexano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano além dos componentes puros.

3.3.1.2. Fatores de caracterização

Dos fatores de caracterização apresentados no item 3.1.2.2 foram avaliados os parâmetros das Equações (3.10), (3.12) a (3.14) para as misturas binárias n-heptano + ciclohexano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano e para os componentes puros.

3.3.1.3. Modelagem pna

Para avaliação das correlações propostas para a fração molar de parafínicos, naftênicos e aromáticos (composição pna), x_p , x_n e x_a respectivamente, foram avaliadas as Equações (3.15) a (3.17). Os sistemas estudados foram n-heptano + ciclohexano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano além dos componentes puros.

3.3.2. Modelagem de propriedades Físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos

3.3.2.1. Solução ideal e propriedades em excesso

Para um melhor embasamento químico para a caracterização termofísica de misturas, são definidas nesta seção, referências de solução ideais e propriedades de excesso. A propriedade de excesso associada com a massa específica é o volume de excesso, tendo-se pela termodinâmica clássica:

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \quad (3.18)$$

em que x é a fração molar, o subscrito i indica a propriedade da substância i , V é o volume molar, e o sobrescrito E representa o excesso. As propriedades de mistura são apresentadas

sem sobrescritos adicionais. Para a viscosidade, a teoria de Eyring tem sido utilizada com sucesso em outros trabalhos (Macias-Salinas et al., 2003(b); Oswal et al., 2003; Macias-Salinas et al., 2003(a); Amorim et al., 2005; Chevalier et al., 1988), também sendo usado neste trabalho, como apresentado na Equação (3.19).

$$\Delta G^{E\neq}/RT = \ln(vM) - \sum_i x_i \ln(v_i M_i) \quad (3.19)$$

em que $\Delta G^{E\neq}$ é a variação de energia viscosa em excesso, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Para o índice de refração, a refratividade molar (RM) usando a regra de mistura de Lorenz-Lorenz tem sido utilizada com desempenhos muito bons (Riazi e Roomi, 2001; Rathnam et al., 2005, Fermeglia e Torriano, 1999), sendo formulada como segue:

$$R_M^E = I M/\rho - \sum_i x_i I_i M_i/\rho_i \quad (3.20)$$

3.3.2.2. Regras de misturas clássicas aplicadas a frações de petróleo em altas pressões

Com o intuito de expandir a avaliação de regra de misturas de frações de petróleo em alta pressão, foi realizada a predição da viscosidade dinâmica e da massa específica em várias temperaturas e pressões de misturas de hidrocarbonetos representativos de frações de petróleo, através da utilização de regras de misturas.

O sistema estudado foi o de Boned et al. (2003) em que foram escolhidos dois sistemas (um ternário e um quinário) representativos de frações pesadas de petróleo com composições fixas para os componentes parafínicos, naftênicos e aromáticos. O sistema ternário é composto por n-tridecano (parafínico), heptilciclohexano (naftênico) e heptilbenzeno (aromático) com frações molares de 0,3940; 0,3485 e 0,2575, respectivamente. Para o sistema quinário os componentes foram n-tridecano, 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano (parafínicos), heptilciclohexano (naftênico), heptilbenzeno e 1-metilnaftaleno (aromáticos) com frações molares de 0,1994; 0,1623; 0,3527; 0,1564 e 0,1292, respectivamente.

Os dados experimentais de massa específica e viscosidade dinâmica envolvendo os componentes puros são encontrados nos trabalhos de Dauge et al. (2001) para o n-tridecano e 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, Baylaucq et al. (2002) para o heptilbenzeno e heptilciclohexano e Canet et al. (2001) para o 1-metilnaftaleno.

O cálculo da viscosidade e massa específica de soluções pode ser feito a partir de regras de misturas, que são utilizadas para prever propriedades de misturas a partir de propriedades de componentes puros. Uma abordagem interessante para frações de petróleo é tratar a mistura como uma solução ideal. Dessa forma, para o volume molar (V), adotando o volume de excesso como nulo, pode-se utilizar a regra de mistura $V = \sum_i x_i V_i$ (sendo x a fração molar), o que equivale, após rearranjo, a estimar $\rho = \sum_i \phi_i \rho_i$ (sendo ϕ a fração volumétrica). Uma forma equivalente dessa proposta é apresentada na Equação 3.21. Para a viscosidade, não é trivial propor uma regra de mistura que apresente a mesma eficiência e a mesma simplicidade da proposta anterior. A teoria de Eyring (Farah, 2006) apresenta uma regra de mistura logarítmica para a viscosidade de soluções ideais. Assim, foram estudadas regras de misturas análogas às citadas, ou seja, aditividade molar para a viscosidade (Equação 3.22), aditividade molar para o logaritmo da viscosidade (Equação 3.23), aditividade volumétrica para a viscosidade (Equação 3.24) e solução ideal segundo a teoria de Eyring (Equação 3.25).

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_j x_j \frac{M_j}{\rho_j}} \quad (3.21)$$

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \quad (3.22)$$

$$\ln(\eta) = \sum_i x_i \ln(\eta_i) \quad (3.23)$$

$$\eta = \sum_i \phi_i \eta_i \quad (3.24)$$

$$\ln\left(\frac{\eta M}{\rho}\right) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{\rho_i}\right) \quad (3.25)$$

em que M_i é a massa molar (g/mol), ρ_i é a massa específica (g/cm³), M_i/ρ_i é o volume molar (cm³/mol), η_i é a viscosidade dinâmica (mPa s), x_i é a fração molar do componente i e ϕ_i é a fração volumétrica do componente i .

3.3.3. Caracterização proposta

3.3.3.1. Composição pna através de lumps

A proposta da caracterização visa avaliar uma mistura problema assimétrica composta de um componente representativo de destilado médio com diferentes solventes de destilados leves. A composição da mistura em termos parafínicos, naftênicos e aromáticos pode ser simplificada a uma mistura equivalente composta por um n-alcano de comprimento variável, ciclohexano e benzeno. A escolha de valores convenientes para o número de carbonos do n-alcano (nc) e composições x_p , x_n , e x_a permitem a predição de qualquer propriedade termofísica, contanto que a propriedade desejada seja conhecida para os “lumps” propostos. As propriedades desejadas para o ciclohexano e benzeno foram obtidas experimentalmente e as relações seguintes foram usadas para o “lump” de n-alcano:

$$1/d_p = 2,4938/nc^2 + 1,5636/nc + 1,1789 \quad (3.26)$$

$$1/\rho_p = 2,4287/nc^2 + 1,5968/nc + 1,1848 \quad (3.27)$$

$$v_p = 0,01873 nc^2 - 0,1343 nc + 0,5525 \quad (3.28)$$

$$(1/n_p)^2 = 0,4159/nc + 0,4599 \quad (3.29)$$

em que o subscrito p representa o parafínico.

As correlações (3.26) até (3.28) foram obtidas a partir da interpolação e modelagem dos dados apresentados por Reid et al. (1987) e a correlação (3.29), da modelagem dos dados apresentados por Riazi (1979). As propriedades de mistura foram calculadas considerando soluções ideais para a massa específica, densidade e índice de refração, isto é, as propriedades em excesso das Equações (3.18) e (3.20) foram fixadas em zero na metodologia proposta. Para a viscosidade, foram estudadas duas opções: propriedade em excesso na Equação (3.19) igual a zero (junto com outras suposições, o modelo resultante é nomeado Modelo I); ou usou-se o modelo de contribuição de grupos UNIFAC-Visco (Chevalier et al., 1988) para prever os valores de $\Delta G^{E\neq}$ (junto com outras suposições, o modelo resultante é nomeado Modelo II). As equações seguintes foram obtidas:

$$M_p = 14,027 \text{ nc} + 2,016 \quad (3.30)$$

$$M = x_p M_p + x_n 84,162 + (1 - x_p - x_n) 78,114 \quad (3.31)$$

$$d = M / (x_p M_p / d_p + x_n 84,162 / 0,7835 + (1 - x_p - x_n) 78,114 / 0,8845) \quad (3.32)$$

$$\rho = M / (x_p M_p / \rho_p + x_n 84,162 / 0,7786 + (1 - x_p - x_n) 78,114 / 0,8789) \quad (3.33)$$

$$v = \exp(\Delta G^{E\neq} / RT + x_p \ln(v_p M_p) + x_n \ln(0,99 \cdot 84,162) + (1 - x_p - x_n) \ln(0,60 \cdot 78,114)) / M \quad (3.34)$$

$$\Delta G^{E\neq} / RT = 0 \text{ para o Modelo I} \quad (3.35)$$

$$\Delta G^{E\neq} / RT = G_{comb}^E / RT - G_{res}^E / RT \text{ para o Modelo II} \quad (3.36)$$

em que G_{comb}^E e G_{res}^E são os termos combinatorial e residual do UNIFAC (Fredenslund et al, 1975), com grupos e parâmetros de interação redefinidos por Chevalier et al. (1988). Neste trabalho, o n- alcano foi considerado como constituído de dois grupos metil e $(nc - 2)$ grupos metilenos.

$$I_p = (n_p^2 - 1) / (n_p^2 + 2) \quad (3.37)$$

$$I = (x_p I_p M_p / \rho_p + x_n 0,26543 \cdot 84,162 / 0,7786 + (1 - x_p - x_n) 0,29412 \cdot 78,114 / 0,8789) \rho / M \quad (3.38)$$

$$n = \sqrt{(2I+1)/(1-I)} \quad (3.39)$$

Os parâmetros composicionais nc , x_p , x_n , e x_a foram então determinados para cada sistema pela minimização da função objetiva (fobj) na Equação (3.40) (que usa a massa específica experimental em duas temperaturas, 288,75 e 293,15 K, viscosidade e índice de refração), com respeito à restrição da não negatividade da fração molar ou número de carbonos, sendo a soma das frações molares igual a um.

$$fobj = 10^7 \left(\left(\frac{d^c - d^e}{d^e} \right)^2 + \left(\frac{\rho^c - \rho^e}{\rho^e} \right)^2 + \left(\frac{v^c - v^e}{v^e} \right)^2 + \left(\frac{n^c - n^e}{n^e} \right)^2 \right) \quad (3.40)$$

em que os sobrescrito c e e representam calculado e experimental. O método simplex (Nelder e Mead, 1965) foi usado na minimização da Equação (3.40) com estimativas iniciais da composição sendo os próprios valores experimentais e o número de carbono fixado em 10.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Propriedades físico-químicas

Os dados experimentais de $\square\square$ massa específica (ρ), viscosidade (v) e $\square\square\square$ índice de refração (n) bem como os dados teóricos para a razão carbono-hidrogênio (CH) para as substâncias puras e para a mistura estão mostrados na Tabela 3.2. Essas propriedades foram escolhidas visando a caracterização de frações de petróleo e foram utilizadas na avaliação das correlações existentes na literatura. Um estudo das temperaturas envolvidas nas correlações foi realizado para selecionar a temperatura em que seriam realizadas as medidas experimentais.

Como o ponto de fusão do n-hexadecano é de 291,3 K não foi realizada a medida experimental da massa específica para a substância pura para a temperatura de 288,75 K. Esta propriedade foi obtida a partir da determinação experimental do coeficiente de expansão térmica numa faixa de 293,15 a 358,15 K e realizada a extrapolação da massa específica para 288,75 K.

Esta propriedade foi obtida através da extrapolação a partir do gráfico de logaritmo natural de massa específica versus temperatura (Anexo 1).

Tabela 3.2. Dados experimentais e teóricos (CH) para componentes puros e misturas.

x_1	v (310,95 K)	n (293,15 K)	ρ (293,15 K)	d (288,75 K)	CH
n-heptano (1) + n-hexadecano (2)					
0	3,20	1,4344	0,7737	0,7777	5,61
0,2004	2,48	1,4307	0,7641	0,7684	5,57
0,4000	1,83	1,4261	0,7522	0,7563	5,51
0,6000	1,31	1,4172	0,7366	0,7407	5,44
0,7999	0,88	1,4065	0,7153	0,7200	5,35
1	0,52	1,3882	0,6842	0,6886	5,21
ciclohexano (1) + n-hexadecano (2)					
0	3,20	1,4344	0,7737	0,7777	5,61
0,2004	2,81	1,4336	0,7733	0,7770	5,64
0,4003	2,38	1,4321	0,7727	0,7766	5,67
0,6001	1,90	1,4306	0,7727	0,7766	5,73
0,7999	1,48	1,4279	0,7737	0,7779	5,81
1	0,99	1,4264	0,7786	0,7835	5,96
benzeno (1) + n-hexadecano (2)					
0	3,20	1,4344	0,7737	0,7777	5,61
0,2003	2,50	1,4378	0,7793	0,7843	5,87
0,4005	1,95	1,4431	0,7877	0,7927	6,27
0,6004	1,43	1,4503	0,8011	0,8054	6,93
0,8000	1,01	1,4655	0,8250	0,8297	8,22
1	0,60	1,5000	0,8789	0,8845	11,92

3.4.2. Fatores de caracterização

Nas Figuras 3.1 a 3.3 estão apresentados os resultados do presente trabalho para os fatores de caracterização avaliados. Pode-se observar pela Figura 3.1 que para o benzeno puro, este componente apresenta-se fora da faixa apresentada pela literatura. O n-heptano encontra-se ligeiramente fora da faixa e o ciclohexano puro é o único composto que mostra-se dentro da faixa.

As misturas com os composto ciclohexano e o benzeno apresentam um comportamento não linear do parâmetro R_i mostrando uma não aditividade em base molar.

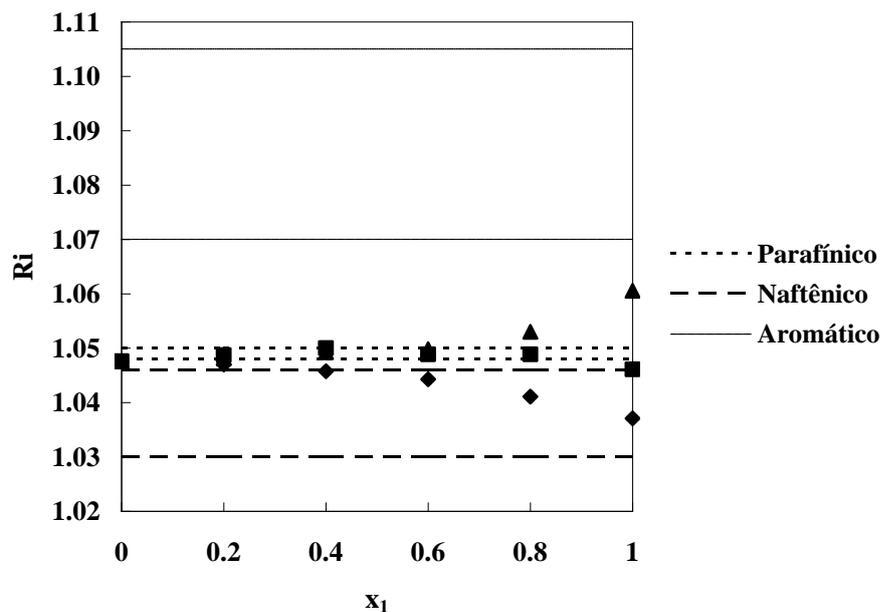


Figura 3.1. Ri em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

No caso da Figura 3.2, pode-se observar que tanto o benzeno puro quanto o n-heptano puro mostraram-se fora da faixa da literatura, novamente, apenas com o ciclohexano mostrou-se dentro da faixa. Claramente está mostrado na Figura 3.2 que nenhuma mistura apresenta um comportamento linear para o parâmetro VGF, comprovando que a propriedade estudada não é aditivas em base molar para essas misturas.

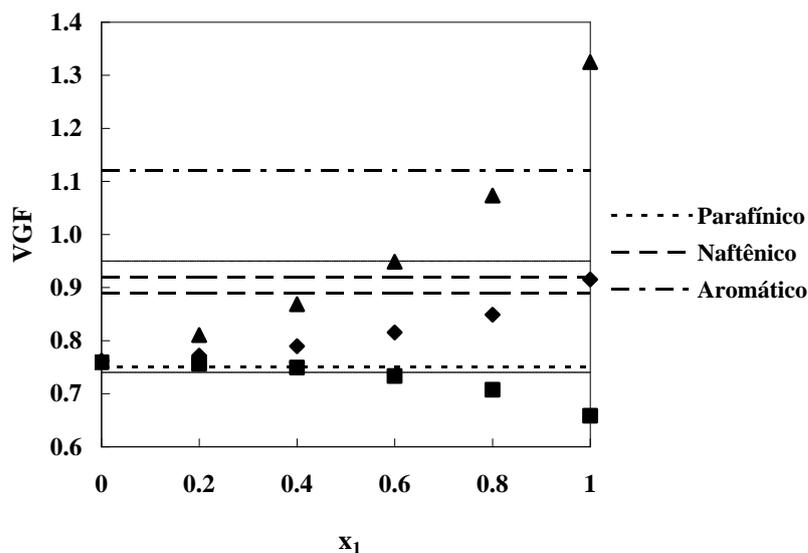


Figura 3.2. VGF em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Na Figura 3.3 pode-se observar que nenhum composto puro apresentou-se dentro da faixa da literatura e a propriedade apresentou um comportamento linear para as misturas estudadas.

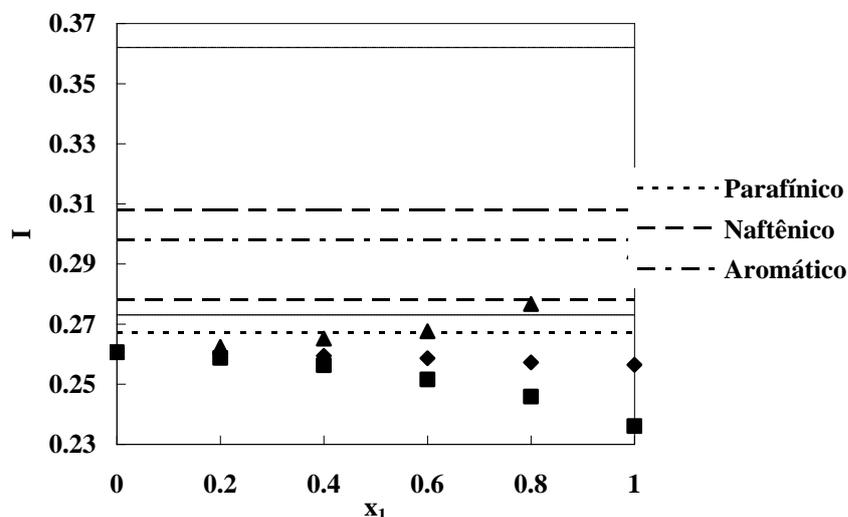


Figura 3.3. I em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Observando a Figura 3.4, pode-se verificar que o parâmetro m foi a única propriedade que apresentou linearidade com a composição para todas as misturas. Todos os componentes puros tiveram esse parâmetro dentro da faixa proposta na literatura. O limite superior da literatura para o aromático é 44.

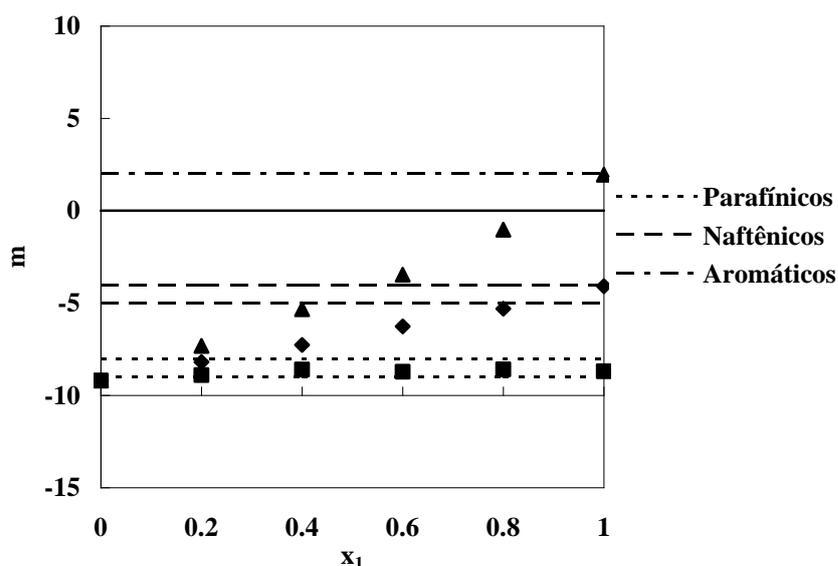


Figura 3.4. Parâmetro m em função da fração molar. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

3.4.3. Avaliação das regras de misturas representativas de fração de petróleo

Nas Figuras 3.5 e 3.6 são apresentadas as previsões obtidas com as regras de mistura para a massa específica (Equação 3.21) e a viscosidade dinâmica (Equações 3.22 a 3.25) e os dados experimentais de Boned et al. (2003) para o sistema ternário n-tridecano, heptilciclohexano e heptilbenzeno em várias pressões, nas temperaturas de 293,15 e 333,15 K.

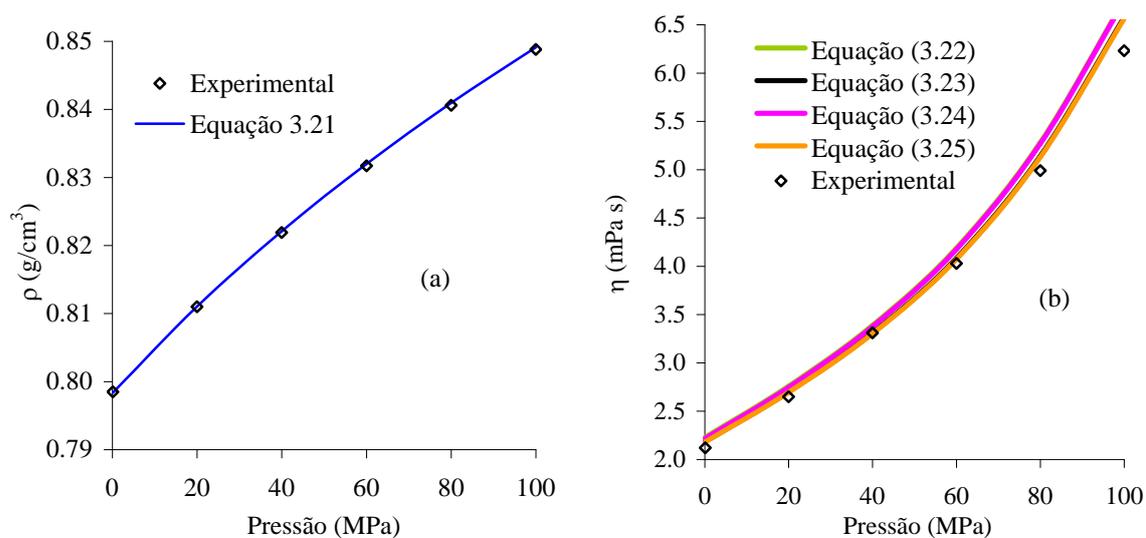


Figura 3.5. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno a 293,15 K.

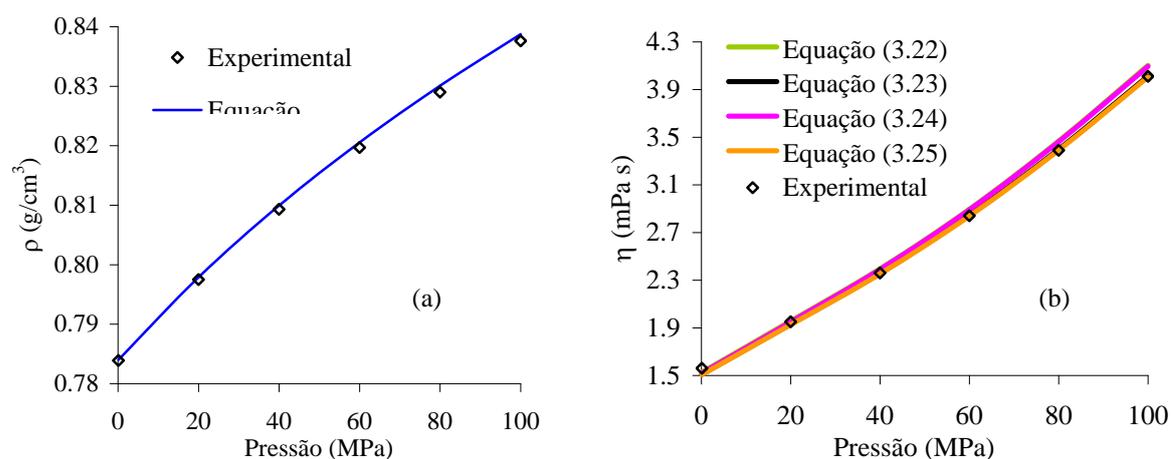


Figura 3.6. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno a 333,15 K.

Os desvios quadráticos médios entre os dados experimentais para as temperaturas de 293,15 a 353,15 K (com incremento de 10 K) e as regras de misturas são apresentados na Tabela 3.3. Pode-se verificar que os resultados obtidos para a viscosidade dinâmica com as Equações (3.23) e (3.25) foram os melhores no cômputo geral, apesar dos resultados terem sido razoavelmente próximos. Para a massa específica, a regra de mistura apresentou muito bom desempenho em todas as temperaturas e pressões estudadas.

Tabela 3.3. Desvio médio quadrático entre as predições das Equações (3.21) a (3.25) e os dados experimentais da literatura (Boned et al., 2003)

Mistura	Massa específica Equação (3.21)	Viscosidade			
		Equação (3.22)	Equação (3.23)	Equação (3.24)	Equação (3.25)
Ternária	0,000816	0,118	0,0671	0,112	0,0646
Quinária	0,000403	4,82	2,83	5,88	2,44

Nas Figuras 3.7 e 3.8 são apresentados dados experimentais de Boned et al. (2003) e as propriedades preditas com as regras de mistura (Equações (3.21) a (3.25)) para a massa específica e a viscosidade para o sistema n-tridecano, 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano, heptilciclohexano, heptilbenzeno e 1-metilnaftaleno em toda a faixa de pressão, nas temperaturas de 293,15 e 333,15 K. Pode-se observar que a regra de mistura apresentada na Equação (3.25) obteve desempenho superior às demais regras de mistura sendo observado um maior desvio para as pressões mais elevadas, enquanto que a hipótese de volume de excesso nulo mostrou-se inteiramente adequada à descrição do comportamento da massa específica da mistura como função da pressão em diferentes temperaturas.

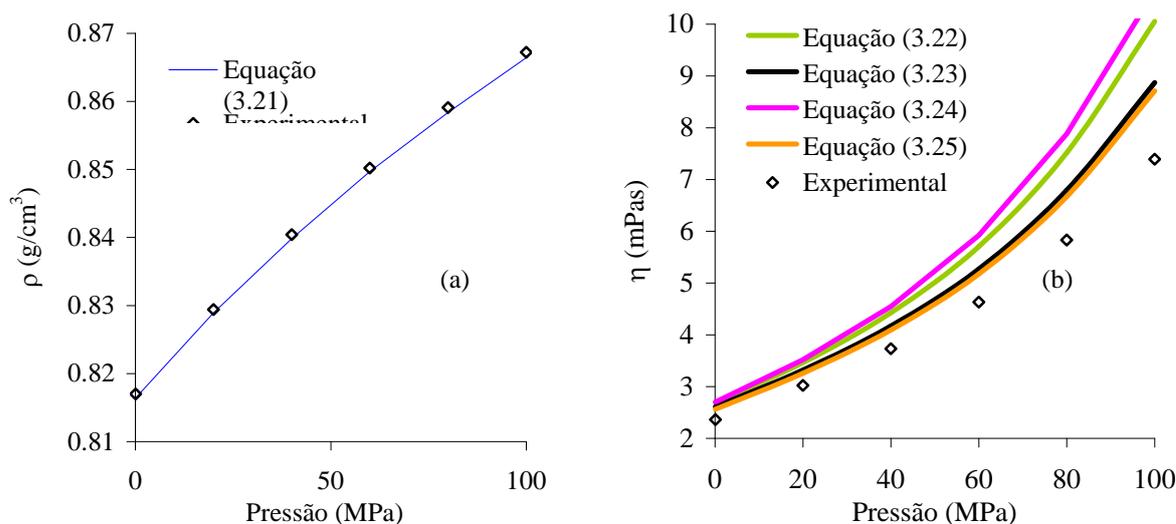


Figura 3.7. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno a 293,15 K.

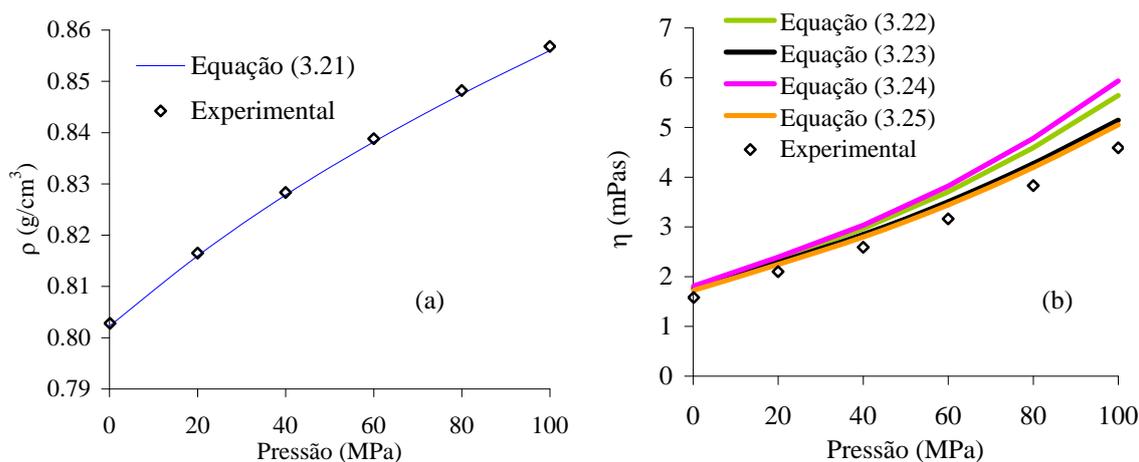


Figura 3.8. (a) massa específica; (b) viscosidade dinâmica em função da pressão para o sistema n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno a 333,15 K.

3.4.4. Propriedades em excesso

3.4.4.1. Propriedades Físico-Químicas

Na Figuras 3.9 está apresentado o volume molar das misturas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano como função da composição. Nesta figura, pode-se observar que a solução ideal representou muito bem os

dados experimentais, em que se conclui que a abordagem como solução ideal das misturas estudadas é válida.

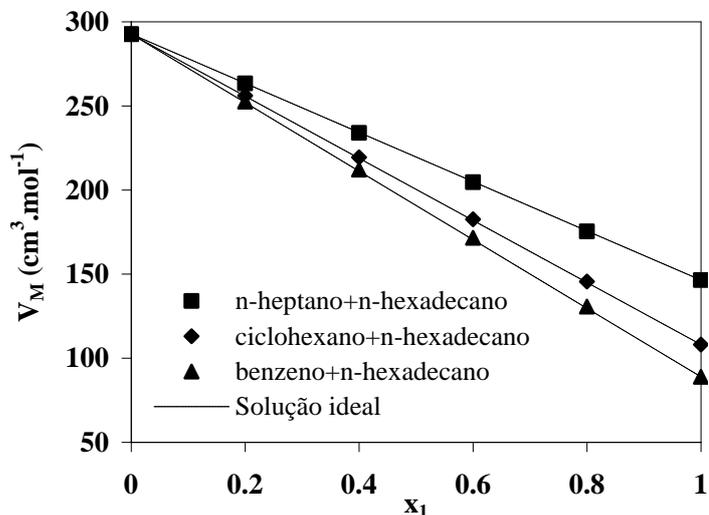


Figura 3.9. Volume molar como função da composição.

Para o índice de refração, o uso da abordagem da refratividade molar foi bastante satisfatória. Pode-se observar na Figura 3.10 novamente uma linearidade da refratividade molar como função da composição.

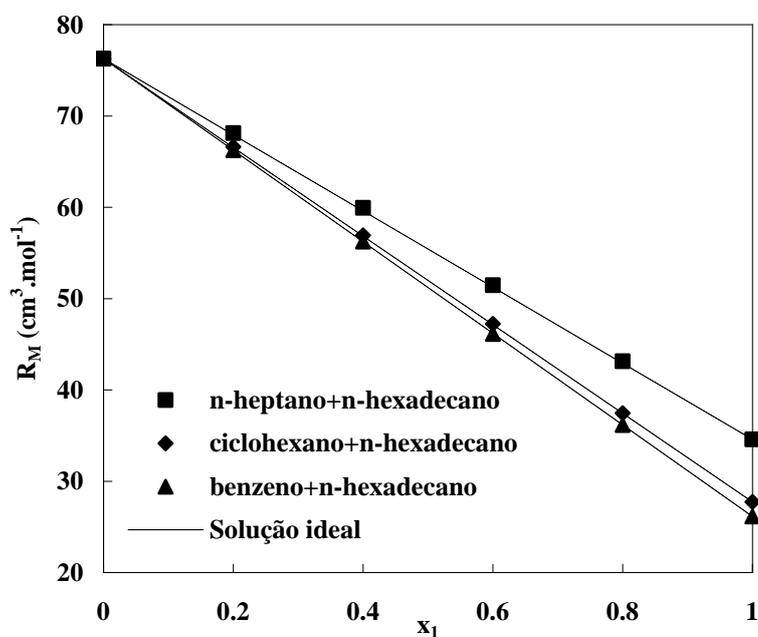


Figura 3.10. Refratividade molar como função da composição.

Essa linearidade não é observada na Figura 3.11, em que pode-se concluir que utilizar a abordagem de solução ideal da teoria de Eyring para a viscosidade não permite uma alta acurácia.

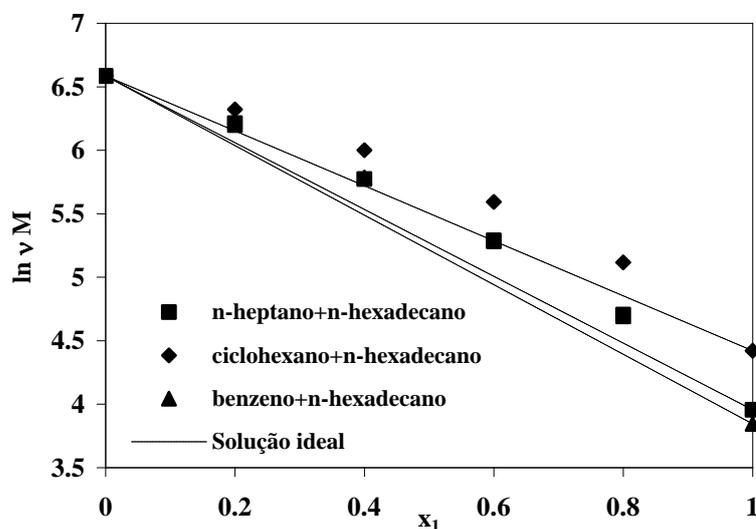


Figura 3.11. Viscosidade cinemática segundo a teoria de Eyring como função da composição.

Na Figura 3.12 está mostrado o volume de excesso para os sistemas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + hexadecano. Em virtude da alta acurácia na medição da massa específica ($0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) consegue-se medir o desvio, ainda que pequeno. O desvio negativo de V^E observado para as misturas n-heptano + n-hexadecano é provavelmente devido à semelhança na natureza química dos componentes, levando a uma atração. Para misturas de ciclohexano + n-hexadecano, valores de V^E são positivos, e para misturas benzeno + n-hexadecano, valores de V^E são ainda maiores, indicando que a diferença na natureza química leva à menor atração. Neste sentido, a determinação de um diagrama de composição para o volume de excesso de fração de petróleo com diferentes solventes (isto é, n-heptano, ciclohexano e benzeno) é uma interessante alternativa de metodologia de caracterização.

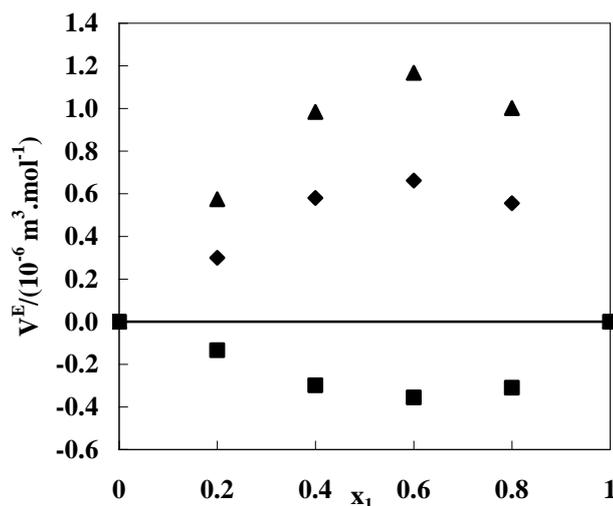


Figura 3.12. Volume de excesso molar como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

A linearidade apresentada na Figura 3.10 conduz a valores muito pequenos de R_M^E e 4×10^{-4} de reprodutibilidade no índice de refração, conduz a um erro relativo alto no R_M^E , sendo necessária uma maior acurácia na medição. Esta propriedade é plotada na Figura 3.13, e, confirmando a expectativa mencionada, o uso desta propriedade em caracterização requereria um equipamento de alta precisão, que pode conduzir a uma alternativa inviável à caracterização clássica.

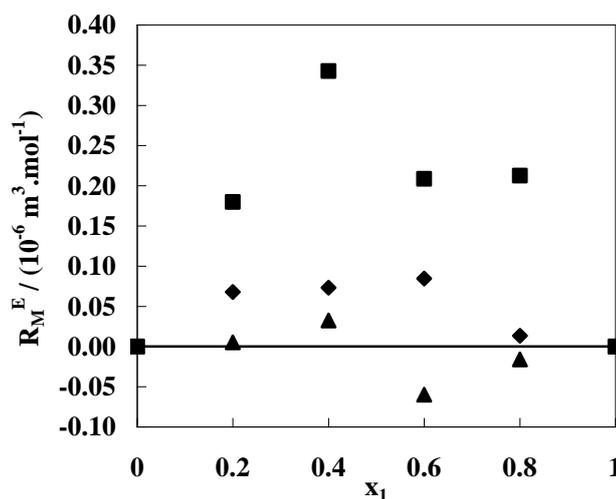


Figura 3.13. Refratividade molar em excesso como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Na Figura 3.14 são apresentados os valores de $\Delta G^{E\neq}/RT$ para os sistemas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + hexadecano. Esses dados mostram desvios positivos a partir de misturas ideais ($\Delta G^{E\neq} = 0$) para todos os sistemas, apresentando diferenças crescentes com as mudanças solventes do parafínico para naftênico e para aromático. Pode-se observar pela Figura 3.14 que uma maior assimetria na natureza química, conduz a maiores volumes de excesso e maiores $\Delta G^{E\neq}$. Neste sentido, essas curvas são também alternativas de caracterização promissoras a métodos empíricos usuais.

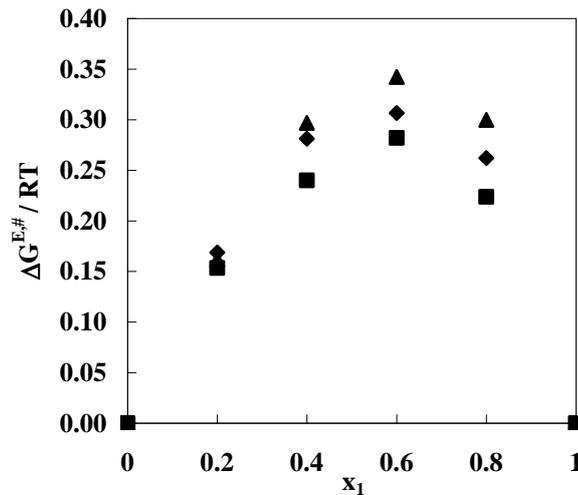


Figura 3.14. Variação da energia de Gibbs em excesso como função da composição. ■: n-heptano (1) + n-hexadecano (2); ◆: ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); ▲: benzeno (1) + n-hexadecano (2).

3.4.4.2. Sistemas da literatura (Boned et al., 2003)

Para o sistema ternário (n-tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno) e quinário (n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno), uma vez que a teoria de Eyring mostrou-se a mais adequada para representar as propriedades da mistura, ela foi utilizada para interpretar o comportamento da mesma. Segundo essa teoria:

$$G^{E\neq} = \ln\left(\eta \frac{M}{\rho}\right) - \sum_i x_i \ln\left(\eta_i \frac{M_i}{\rho_i}\right) \quad (3.41)$$

Considerando que as relações da termodinâmica clássica para o G^E sejam válidas para $G^{E\neq}$, tem-se que

$$\left(\frac{\partial G^{E\neq}}{\partial P}\right)_T = V^{E\neq}; \left(\frac{\partial G^{E\neq}}{\partial T}\right)_P = -S^{E\neq} \quad (3.42)$$

e

$$G^{E\neq} = U^{E\neq} + PV^{E\neq} - TS^{E\neq} \quad (3.43)$$

em que $G^{E\neq}$, $U^{E\neq}$, $V^{E\neq}$ e $S^{E\neq}$ são, respectivamente, a energia de Gibbs, a energia interna, o volume e a entropia de excesso viscoso.

Nas Figuras 3.15 e 3.16 são apresentadas a energia de Gibbs em excesso viscoso para os sistemas n-tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno e n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno, como função da temperatura e da pressão, podendo-se então obter $V^{E\neq}$ e $S^{E\neq}$ a partir da derivada de $G^{E\neq}$ com pressão ou temperatura, respectivamente. Pode-se observar que na Figura 3.15(a), para pressões maiores do que cerca de 40 MPa, o $V^{E\neq}$ é praticamente nulo para temperaturas mais elevadas e negativo para a menor temperatura (293,15 K). Para pressões menores que 40 MPa, o $V^{E\neq}$ é negativo nas maiores temperaturas e positivo na menor temperatura (293,15 K). Globalmente, observa-se que em pressões mais elevadas o $G^{E\neq}$ é dominado pelo termo $PV^{E\neq}$, para todas as temperaturas, o que é esperado ao analisar-se a Equação 3.43. Esta última conclusão é obtida ao analisar-se a Figura 3.16(a).

Nas Figuras 3.15(b) e 3.16(b), o comportamento de $G^{E\neq}$ como função de temperatura não é observado tão claramente, uma vez que os resultados indicam que a flutuação experimental é muito relevante para esse conjunto de dados. Dessa forma, é razoável supor que informações sobre $S^{E\neq}$ só podem ser obtidas com precisão nesse sistema se um controle de temperatura mais rigoroso for utilizado.

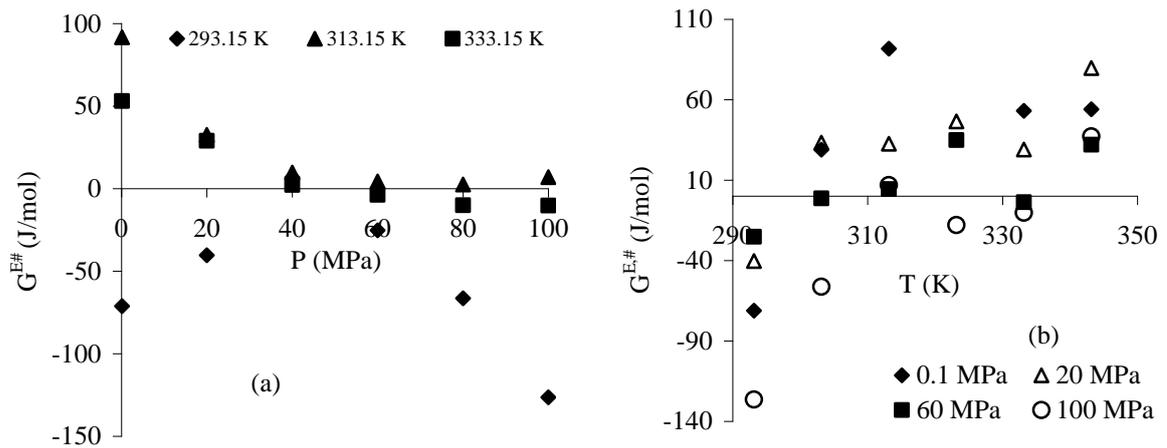


Figura 3.15. Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema ternário. (a) como função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) como função da temperatura em diferentes pressões constantes.

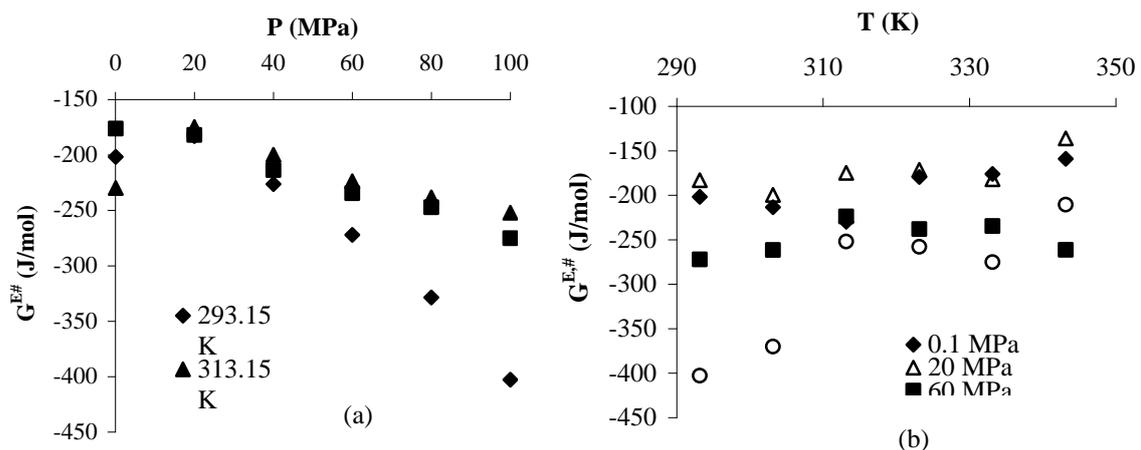


Figura 3.16. Energia de Gibbs em excesso viscosos para o sistema quinário. (a) como função da pressão em diferentes temperaturas constantes. (b) como função da temperatura em diferentes pressões constantes.

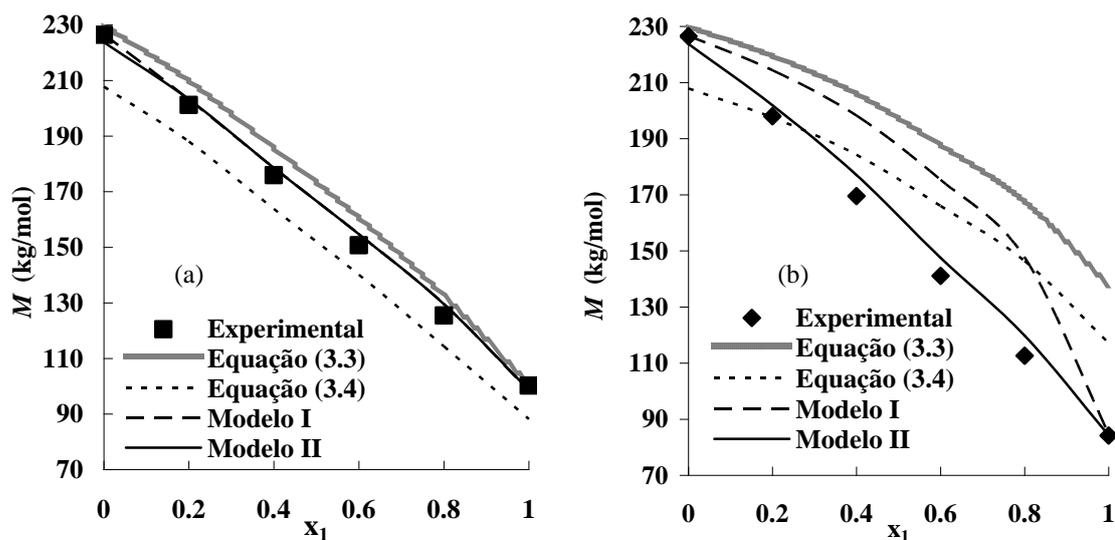
Pode-se identificar na Figura 3.15(b), entretanto, indicativos de que em temperaturas baixas $S^{E\#}$ é negativo em todas as pressões, e em temperaturas mais elevadas, $S^{E\#}$ aproxima-se de zero. De forma análoga, na Figura 3.16(b) encontram-se indicativos de que $S^{E\#}$ é próximo de zero em todas as temperaturas e pressões estudadas, exceto em temperaturas baixas em 100 MPa, parecendo que $S^{E\#}$ é negativo. Dessa forma, tem-se que em temperaturas altas os resultados indicam que o termo $-TS^{E\#}$ é próximo de zero. Adicionalmente, em pressões baixas, o termo $PV^{E\#}$ também é próximo de zero. Logo, em

temperaturas mais altas e pressões mais baixas $G^{E\neq} \approx U^{E\neq}$. Ainda em pressões baixas, tem-se que $H^{E\neq} = U^{E\neq} + PV^{E\neq} \approx U^{E\neq}$, logo, $G^{E\neq} \approx H^{E\neq}$, sendo $H^{E\neq}$ a entalpia em excesso viscoso.

Para o sistema ternário, nessas condições, $H^{E\neq}$ é positivo, enquanto que para o sistema quinário, $H^{E\neq}$ é negativo. Esse último resultado apresenta forte indício de que as interações a serem vencidas para o salto no escoamento viscoso que são de natureza mais atrativa para o sistema ternário, em relação à solução ideal, e menos atrativa para o sistema quinário, também em relação à solução ideal. Essa conclusão é especialmente confirmada para o sistema ternário, pois nessas condições de temperatura e pressão $V^{E\neq}$ é negativo, indicando interações de natureza mais atrativa do que para o sistema ideal. Para o sistema quinário, o indício é confirmado em 313,15 K, mas não confirmado em 333,15 K. Isso se deve ao fato de que apenas indícios de comportamento foram obtidos para $S^{E\neq}$.

3.4.5. Indicadores moleculares

Na Figura 3.17 estão apresentados os dados experimentais e os valores calculados com as Equações (3.3) e (3.4), Modelo I e Modelo II para a massa molar das misturas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano.



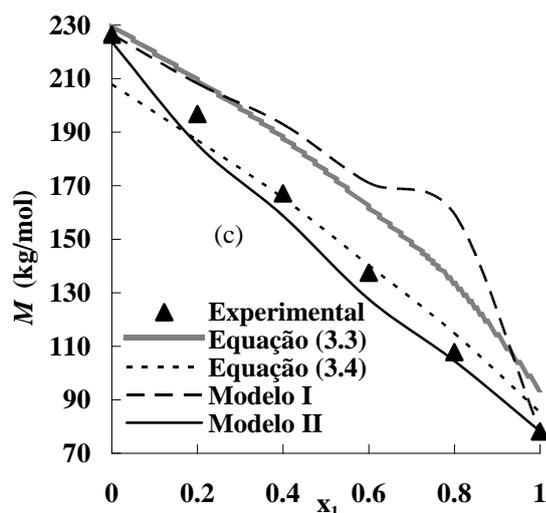


Figura 3.17. Massa molar em função da fração molar para os sistemas: (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) n- ciclohexano (1) + n-hexadecano (2) e (c) n- benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Como pode ser visto, foram obtidos bons resultados para as misturas com n-heptano com a Equação (3.3), foram obtidos resultados muito bons com os Modelos I e II e foram obtidos só resultados razoáveis com a Equação (3.4). Para o sistema com ciclohexano, somente o Modelo II funcionou bem, com resultados razoáveis para os outros modelos. Para as misturas com benzeno, a Equação (3.4) e o Modelo II permitiram previsões muito boas, e a Equação (3.3) e o Modelo I só funcionaram razoavelmente.

Na Figura 3.18 é apresentada a avaliação das correlações obtidas com as Equações (3.5) e (3.6) e modelos I e II para CH dos sistemas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano, respectivamente. Novamente, os melhores resultados foram alcançados com o Modelo II, enquanto os outros modelos apresentaram resultados razoáveis. No sistema com o benzeno os modelos e as equações funcionaram bem, com destaque para o Modelo II. Os desvios entre dados experimentais e as correlações são apresentados na Tabela 3.4. No geral, boas estimativas foram obtidas para o CH dos sistemas estudados.

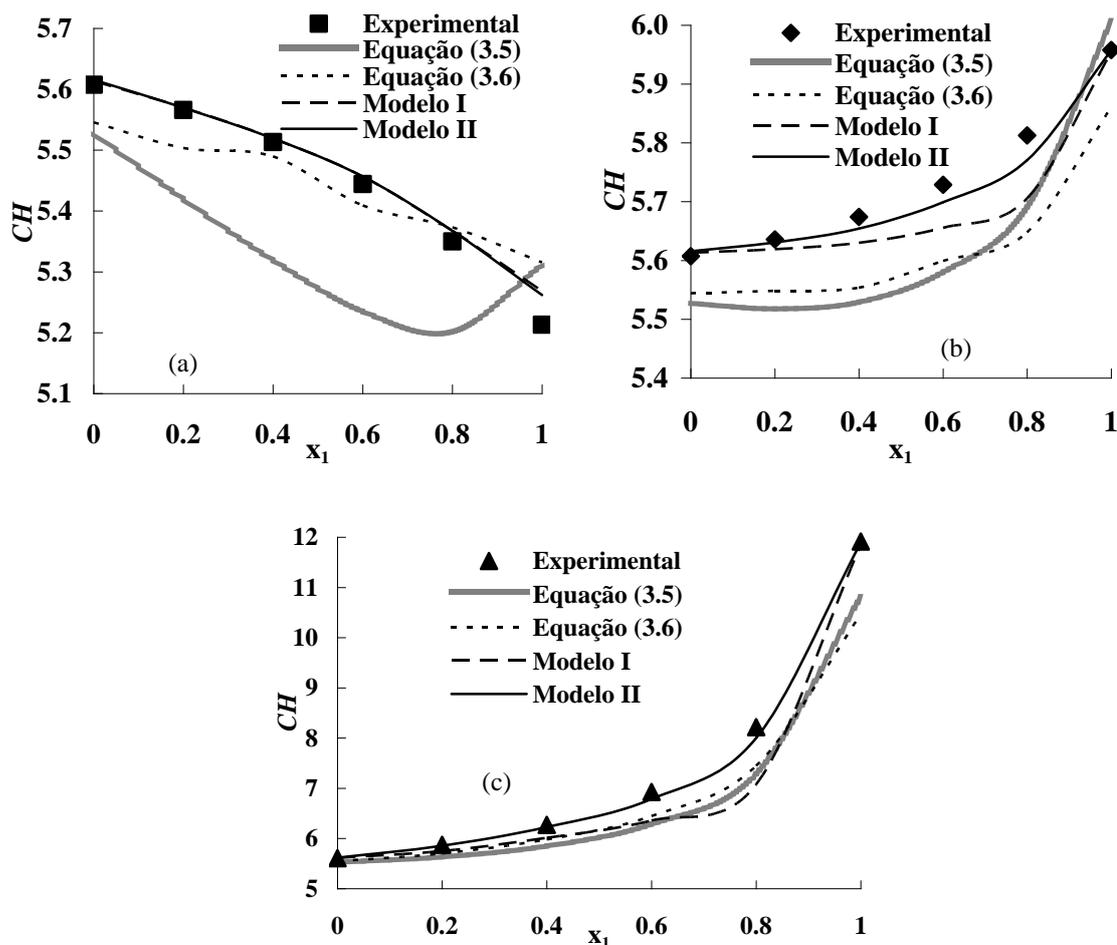


Figura 3.18. CH em função da fração molar para os sistemas: (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) ciclohexano (1) + n-hexadecano (2) e (c) benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Tabela 3.4. Desvio quadrático médio entre os dados experimentais e as correlações para a massa molecular e a razão carbono-hidrogênio

	M				CH			
	Eq.(3.3)	Eq. (3.4)	Modelo I	Modelo II	Eq.(3.5)	Eq. (3.6)	Modelo I	Modelo II
n-heptano + n-hexadecano	7,43	13,2	2,79	2,97	0,153	0,0585	0,0245	0,0222
ciclohexano + n-hexadecano	40,5	23,8	23,8	5,34	0,116	0,115	0,0408	0,0229
benzeno + n-hexadecano	18,7	9,64	27,3	7,27	0,675	0,715	0,509	0,108

3.4.6. Composição pna

Nas Figuras 3.19 a 3.21 são apresentadas as composições pna estimadas para as misturas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano, obtidas com as Equações 3.15 a 3.17 e com os Modelos I e II.

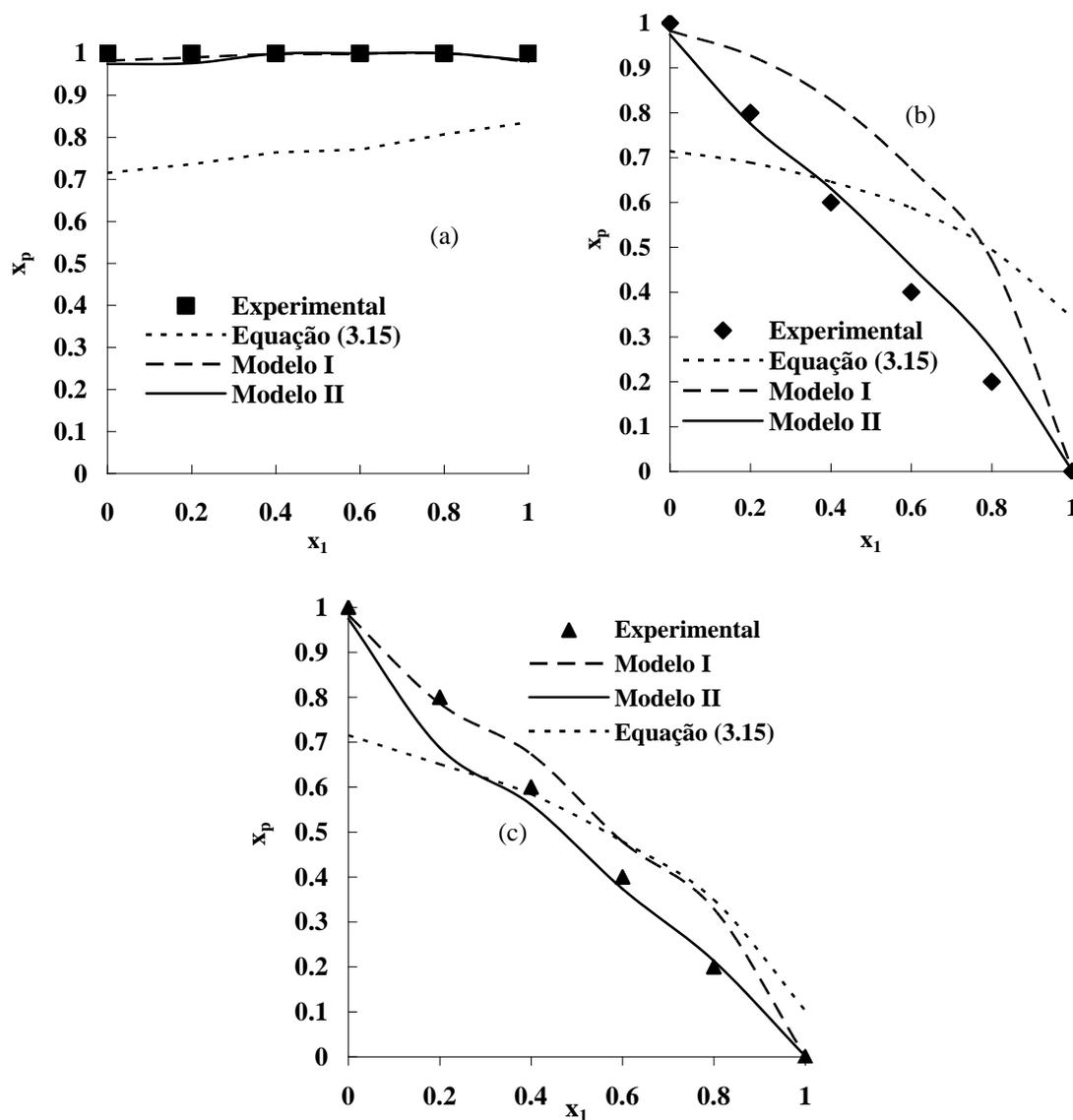


Figura 3.19. Fração molar parafínica como função da composição experimental: sistemas (a) n-heptano (1) + n-hexadecano (2); (b) ciclohexano (1) + n-hexadecano (2); (c) benzeno (1) + n-hexadecano (2).

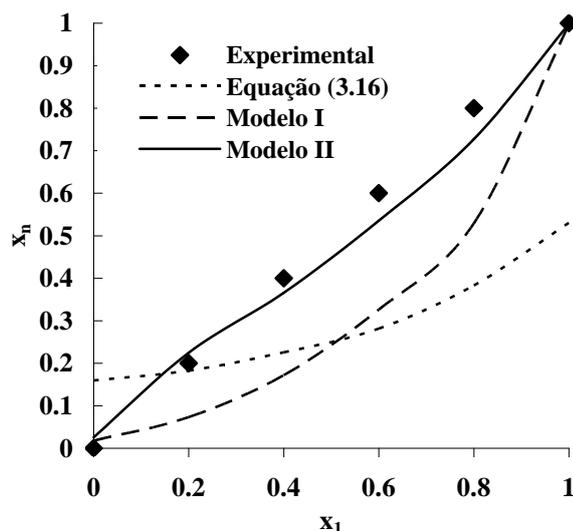


Figura 3.20. Fração molar naftênica como função da composição experimental para o sistema ciclohexano (1) + n-hexadecano (2).

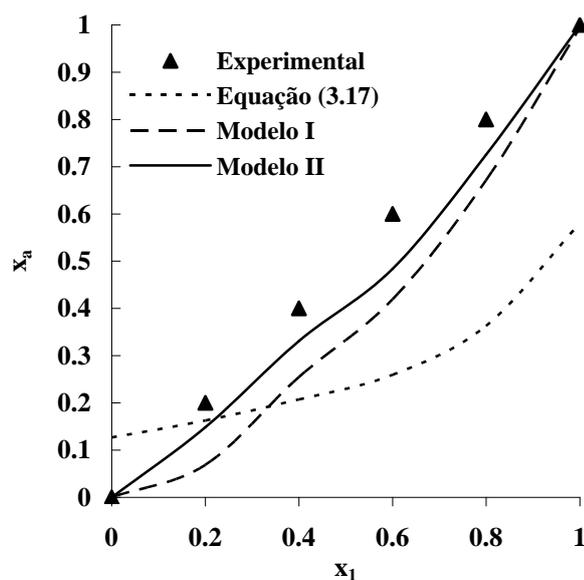


Figura 3.21. Fração molar aromática como função da composição experimental para o sistema benzeno (1) + n-hexadecano (2).

Como pode ser visto, o Modelo II apresentou um desempenho melhor que as correlações empíricas das Equações (3.15) a (3.17), que apresentaram resultados ligeiramente pior que Modelo I. Os desvios quadráticos médios entre os dados experimentais e as previsões são apresentados na Tabela 3.5 onde pode-se observar que os resultados apresentados corroboram com as análises feitas a partir dos gráficos, com os menores desvios sendo obtidos com o modelo II em todos os sistemas estudados, com exceção do x_p para o

sistema n- heptano + n-hexadecano onde o modelo I apresentou um desvio levemente menor que o modelo II.

Tabela 3.5. Desvio quadrático médio entre os dados experimentais e as correlações para a composição pna.

Eq. (3.15)	Eq. (3.16)	Eq. (3.17)	Modelo I			Modelo II		
x_p	x_n	x_a	x_p	x_n	x_a	x_p	x_n	x_a
n-heptano + n-hexadecano								
0,355	0,262	0,0995	0,0123	0,00703	0,0101	0,0173	0,0149	0,00886
ciclohexano + n-hexadecano								
0,216	0,181	0,0731	0,181	0,181	1,09E-10	0,0559	0,0559	8,01E-5
benzeno + n-hexadecano								
0,243	0,295	0,325	0,0595	3,00	0,109	0,0473	2,97	0,0603

3.5. Conclusão

Dados experimentais para os componentes puros e misturas binárias de n-heptano (1) + n-hexadecano (2), ciclohexano (1) + n-hexadecano (2), e benzeno (1) + n-hexadecano (2) foram obtidos a 293,2 K para a massa específica e índice de refração, a 310,95 K para viscosidade cinemática, e a 288,75 K para densidade. Os dados obtidos foram comparados a alguns resultados da literatura do seguinte modo: massas específicas foram comparadas com os dados dos puros e misturas apresentados em Reid et al. (1987), Lal et al. (2000) e Teja e Rice (1976) e de acordo com esses dados, concordaram dentro de aproximadamente 0,1%; as viscosidades dos puros acordaram com os dados calculados por Reid et al. (1987) e Chevalier et al. (1988) dentro de poucas unidades percentuais; e os índices de refração dos puros acordaram dentro de menos de 0,1% com os dados reportados em Riazi (1979) e Lal et al. (2000).

A caracterização de misturas de hidrocarbonetos através de correlação de propriedades termofísicas foi estudada experimental e teoricamente para os sistemas n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano, representando um corte de destilado mediano parafínico + solventes parafínicos, naftênicos e aromáticos. Correlações da literatura para a massa molar, relação carbono-hidrogênio, e fração molar parafínica, naftênica, e aromática na mistura foram comparadas com o experimental. Geralmente, boas

representações foram obtidas para as duas primeiras propriedades, enquanto representações razoáveis foram encontradas para composição pna.

Uma metodologia foi proposta para a modelagem pna das misturas n-heptano (1) + n-hexadecano (2), ciclohexano (1) + n-hexadecano (2) e benzeno (1) + n-hexadecano (2), consistindo de lumps de ciclohexano, benzeno e um n-alcano de *nc* carbonos, em que propriedades de mistura foram calculadas a partir de teorias de solução ideal para a massa específica, densidade e índice de refração. Para viscosidade, foram feitas duas propostas: o uso da solução ideal de Eyring (Modelo I) e o uso do modelo UNIFAC-Visco (Modelo II). O Modelo I apresentou desempenhos muito bons para quase todos cálculos do componente puro, e foram encontrados desvios que seguem o padrão de viscosidade de excesso. O Modelo II apresentou, no geral, desempenhos muito bons. Este resultado indica que a modelagem acurada das propriedades em excesso é promissora para caracterização termofísica.

Foi avaliado o efeito da temperatura e da pressão nas regras de mistura para a predição de viscosidade e massa específica de sistemas representativos de frações de petróleo (incluindo parafínicos, naftênicos e aromáticos). A hipótese de solução ideal permitiu que resultados muito bons fossem obtidos para a predição da massa específica da mistura em todas as condições utilizadas. Para a viscosidade, os melhores resultados foram obtidos considerando a solução ideal segundo a teoria de Eyring. Adicionalmente, a análise do desvio da viscosidade da mistura em relação à da solução ideal permite a análise das interações moleculares envolvidas no processo de escoamento, o que pode ser utilizado para a caracterização físico-química de frações de petróleo. Entretanto, para tal é necessária a obtenção de dados experimentais com grande precisão e acurácia, especialmente no que diz respeito ao controle de temperatura do experimento.

Capítulo 4

Obtenção e modelagem de dados de massa específica em alta pressão

4. Obtenção e modelagem de dados de massa específica em alta pressão

4.1 Aspectos teóricos

4.1.1 Propriedades volumétricas

Os coeficientes de expansão térmica (α) e compressibilidade isotérmica (k_T) bem como o volume de excesso V^E , são derivados a partir da massa específica. Estas propriedades são definidas, respectivamente, nas equações (4.1) a (4.3).

$$\alpha(P, T, \underline{x}) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P, \underline{x}} \quad (4.1)$$

$$k_T(P, T, \underline{x}) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T, \underline{x}} \quad (4.2)$$

$$V^E(P, T, \underline{x}) = V(P, T, \underline{x}) - (x_1 V_1(P, T) + (1 - x_1) V_2(P, T)) \quad (4.3)$$

4.1.2 Correlação da massa específica para componente puro

Vários modelos empíricos multi-paramétricos largamente usados para componente puro e misturas foram selecionados para representar o comportamento experimental da massa específica como função de temperatura e pressão.

4.1.2.1 Modelo polinomial empírico a partir do α e k_T (polinomial)

O modelo para a massa específica é obtido após integração da Equação (4.1) a uma determinada pressão P^* , de uma determinada temperatura T^* para uma temperatura T . O valor da massa específica a T^* e P^* deve ser conhecido. As equações do modelo, juntamente com os doze parâmetros ajustáveis (a, b e c índices 0 a 2), são apresentados abaixo:

$$\alpha(T, P^*) = a' + b'T + c'T^2 \quad (4.4)$$

$$k_T(T, P) = a(P) + b(P)T + c(P)T^2 \quad (4.5)$$

$$a(P) = a_0^P + a_1^P T + a_2^P T^2; b(P) = b_0^P + b_1^P T + b_2^P T^2; c(P) = c_0^P + c_1^P T + c_2^P T^2 \quad (4.6)$$

Essa forma funcional foi obtida a partir da observação dos dados experimentais. A mesma metodologia foi utilizada para obter a forma funcional dos parâmetros de outros modelos.

4.1.2.2 Modelo Empírico de Tait (Tait)

O modelo (Equação (4.7)) de Tait (1888) foi usado com todos os parâmetros ajustáveis como dependente da temperatura, e apresenta seis parâmetros ajustáveis $(\rho_0^0, \rho_1^0, B_0, B_1, C_0, C_1)$.

$$\rho(T, P) = \rho^0(T) / \{1 + C(T) \ln[(B(T) + 0,1)/(B(T) + P)]\} \quad (4.7)$$

$$\rho_0(T) = \rho_0^0 + \rho_1^0 T; C(T) = C_0 + C_1 T; B(T) = B_0 + B_1 T \quad (4.8)$$

4.1.2.3 Linearidade Empírica entre $(Z-1)V$ e ρ_m^2 (Linearidade)

A linearidade isotérmica de Parsafar e Mason (1993) envolvendo fator de compressibilidade Z e a massa específica molar ρ_m pode ser obtida a partir da expansão de virial truncada no quarto termo, mas negligenciando o terceiro. Aqui neste trabalho, foi incluído o terceiro termo, mas não como uma função de temperatura (Equação (4.9)), e sim visando melhorar o desempenho do modelo e equalizar o número de parâmetros com os dos outros modelos avaliados. As dependências da temperatura na Equação (4.10) seguiram o procedimento apresentado em 4.1.2.1. O modelo tem cinco parâmetros ajustáveis $a_0^L, a_1^L, b_0^L, b_1^L$ e c^L .

$$(Z-1)V = a(T) + b(T) \rho_m^2 + c^L \rho_m \quad (4.9)$$

$$a(T) = a_0^L + a_1^L/T ; b(T) = b_0^L + b_1^L/T \quad (4.10)$$

4.1.2.4 EDE de Peng-Robinson (PR)

As equações para a EDE original de Peng-Robinson são apresentadas como segue:

$$P = RT/(V - b) - a_c \left[1 + k \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 / (V^2 + 2bV - b^2) \quad (4.11)$$

$$a_c = 0.4572355 (RT_c)^2 / P_c ; b = 0.07779607 RT_c / P_c \quad (4.12)$$

4.1.2.5 EDE Patel-Teja (PT)

A versão da EDE de Patel-Teja apresentada por Valderrama e Cisternas (1986) é dada nas Equações (4.13) e (4.14).

$$P = RT/(V - b) - a_c \left[1 + k \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 / [V^2 + (b + c)V - bc] \quad (4.13)$$

$$a_c = \Omega_a(Z_c) (RT_c)^2 / P_c ; b = \Omega_b(Z_c) RT_c / P_c ; c = \Omega_c(Z_c) RT_c / P_c \quad (4.14)$$

4.1.2.6 Volume de translação da EDE de Peng-Robinson (PR-t)

O método de translação de volume (Peneloux et al., 1982, Sant'Ana et al., 1999) foi aplicado a EDE de Peng-Robinson (o sobrescrito *PR* representa EDE original) com o volume transladado (indicado pelo sobrescrito *t*, Equação (4.15)) como função da pressão e temperatura, sendo estas obtidas no procedimento descrito em 4.1.2.1 e dado nas Equações (4.16) e (4.17). O modelo tem seis parâmetros ajustáveis para o componente puro ($v_{00}^{PR}, v_{01}^{PR}, v_{10}^{PR}, v_{11}^{PR}, v_{20}^{PR}, v_{21}^{PR}$).

$$V(T, P) = V^{PR}(T, P) - V^t(T, P) \quad (4.15)$$

$$V^t(T, P) = V_0(T) + V_1(T)P + V_2(T)P^2 \quad (4.16)$$

$$V_0(T) = v_{00}^{PR} + v_{01}^{PR} T ; V_1(T) = v_{10}^{PR} + v_{11}^{PR} T ; V_2(T) = v_{20}^{PR} + v_{21}^{PR} T \quad (4.17)$$

4.1.2.7 Volume de translação da EDE Patel-Teja (PT-t)

Procedimento análogo ao do modelo anterior é realizado nesse modelo. As equações do modelo são:

$$V(T, P) = V^{PT}(T, P) - V^t(T, P) \quad (4.18)$$

$$V^t(T, P) = V_0(T) + V_1(T)P + V_2(T)P^2 \quad (4.19)$$

$$V_0(T) = v_{00}^{PT} + v_{01}^{PT} T ; V_1(T) = v_{10}^{PT} + v_{11}^{PT} T ; V_2(T) = v_{20}^{PT} + v_{21}^{PT} T \quad (4.20)$$

4.1.2.8 EDE de Peng-Robinson com Co-volume “Soft” (PR-b)

Nesta aproximação, o co-volume é uma função de temperatura (como parâmetro a) e a temperatura e pressão crítica são substituídas pelos parâmetros ajustáveis τ^{PR} e π^{PR} .

Outros parâmetros ajustáveis são as constantes k^{PR} e λ^{PR} . As equações do modelo são:

$$P = RT/(V - b(T)) - a_c \left[1 + k^{PR} \left(1 - \sqrt{T/\tau^{PR}} \right) \right]^2 / \left(V^2 + 2b(T)V - b(T)^2 \right) \quad (4.21)$$

$$b(T) = b_c \left[1 + \lambda^{PR} \left(1 - \sqrt{T/\tau^{PR}} \right) \right]^2 \quad (4.22)$$

$$a_c = 0.4572355 (R\tau^{PR})^2 / \pi^{PR} ; b_c = 0.07779607 R\tau^{PR} / \pi^{PR} \quad (4.23)$$

4.1.2.9 EDE Patel-Teja com Co-volume “Soft” (PT-b)

Procedimento análogo ao do modelo anterior é realizado nesse modelo e os cinco parâmetros ajustáveis são τ^{PT} , π^{PT} , k^{PT} , λ^{PT} e ζ^{PT} .

$$P = RT/(V - b(T)) - a_c \left[1 + k^{PT} \left(1 - \sqrt{T/\tau^{PT}} \right) \right]^2 / \left[V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c \right] \quad (4.24)$$

$$b(T) = b_c \left[1 + \lambda^{PT} \left(1 - \sqrt{T/\tau^{PT}} \right) \right]^2 \quad (4.25)$$

$$a_c = \Omega_a(\zeta^{PT}) (R\tau^{PT})^2 / \pi^{PT}; b_c = \Omega_b(\zeta^{PT}) R\tau^{PT} / \pi^{PT}; c = \Omega_c(\zeta^{PT}) R\tau^{PT} / \pi^{PT} \quad (4.26)$$

4.1.3 Correlação da massa específica para misturas

Esta seção apresenta os modelos de mistura baseado na expansão de Redlich-Kister.

4.1.3.1 Modelo polinomial empírico de Redlich-Kister para o V^E (Redlich-Kister)

A expansão de Redlich-Kister truncada no segundo termo foi usada para correlacionar os dados experimentais das misturas binárias, usando uma dependência linear simples com a pressão, e dependências quadráticas e lineares com temperatura, como apresentado nas Equações (4.27) a (4.30). Esta aproximação empregou dados de componentes puros experimentais e dez parâmetros ajustáveis (a e b índices 00, 01, 02, 10 e 11).

$$V^E(P, T, \underline{x}) = x_1 x_2 [A(P, T) + B(P, T)(x_1 - x_2)] \quad (4.27)$$

$$A(P, T) = A_0(T) + A_1(T)P; B(P, T) = B_0(T) + B_1(T)P \quad (4.28)$$

$$A_0(T) = a_{00} + a_{01}T + a_{02}T^2; A_1(T) = a_{10} + a_{11}T \quad (4.29)$$

$$B_0(T) = b_{00} + b_{01}T + b_{02}T^2; B_1(T) = b_{10} + b_{11}T \quad (4.30)$$

4.1.3.2 Redlich-Kister truncado no primeiro termo (*Redlich-Kister 2*)

Uma versão simplificada do modelo foi usada truncando a expansão de Redlich-Kister depois do primeiro termo, que foi considerado constante (um parâmetro ajustável para uma mistura binária).

$$V^E(P, T, \underline{x}) = x_1 x_2 A \quad (4.31)$$

4.2 Metodologia experimental

4.2.1 Obtenção dos dados experimentais de massa específica em alta pressão

Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA), na Universidade Federal do Rio Janeiro (UFRJ). O aparato para medidas de massa específica em altas pressões é mostrado esquematicamente na Figura 4.1. A célula de equilíbrio principal para nosso propósito foi a célula com pistão motorizado (PCell).

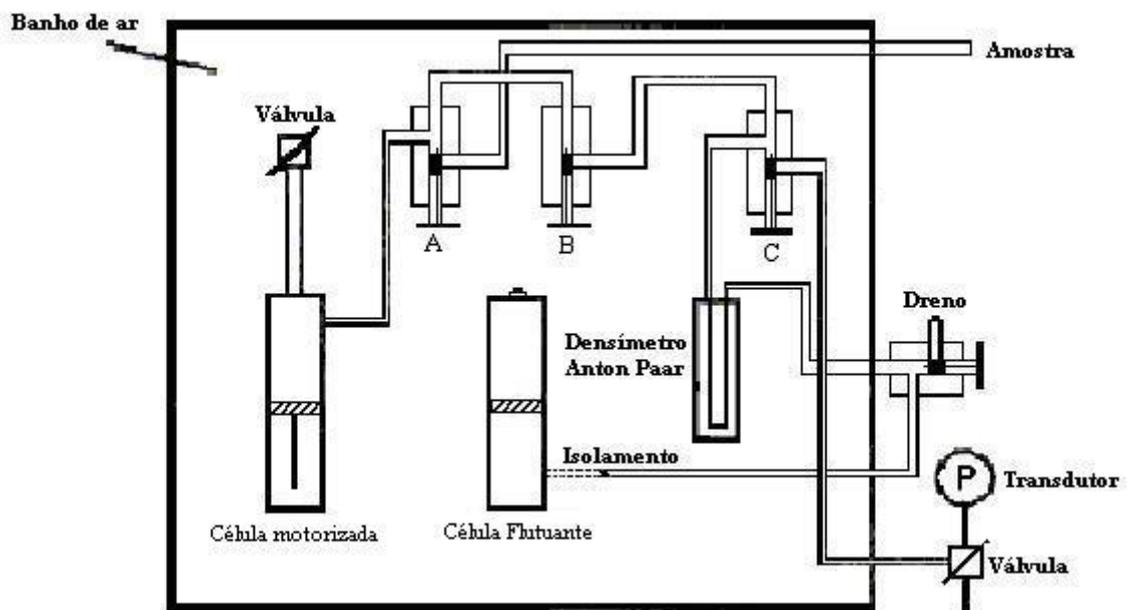


Figura 4.1 Sistema esquemático da célula PVT utilizada para as medidas de massa específica em altas pressões.

O volume da PCell pode ser mudado através de um motor controlado por computador e é uma função da posição de pistão. A amostra foi introduzida na PCell e bem

homogeneizada. O pistão foi ativado para transferir amostra da PCell até o densímetro e remover todo o ar de dentro do sistema. A pressão foi aumentada até 6,895 MPa e manteve-se constante nessa pressão. O banho de ar e o sistema de controle de temperatura foram ativados. Depois que a temperatura desejada foi alcançada, um monitoramento do período de oscilação do densímetro foi realizado até que a estabilização fosse alcançada. A massa específica foi obtida a partir de medidas do período de oscilação da amostra em um tubo em forma de U. Usando a técnica experimental do tubo vibratório, a massa específica relaciona-se com o período de oscilação através da Equação (4.32).

$$\rho(P,T) = A(P,T)\pi^2 + B(P,T)\pi + C(P,T) \quad (4.32)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura, $\rho(P, T)$ é a massa específica da amostra, π é o período de oscilação e $A(P, T)$, $B(P, T)$ e $C(P, T)$ são as constantes que foram determinadas usando três fluidos de calibração de massa específica conhecida numa faixa completa de pressão e temperatura. Os três fluidos de referência foram usados para melhorar a precisão da calibração provendo uma melhor correlação (Equação 4.32). Os fluidos padrões de calibração foram tolueno (Tedia, 99% pureza), n-heptano (Tedia, 99% pureza), e ciclohexano (Tedia, 99% pureza). A Equação (4.32) foi utilizada para correlacionar as massas específicas dos fluidos padrões dentro de um desvio quadrático médio (RMSD) de $0,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, comparados às massas específicas de referência destas substâncias a partir do NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) (Lemmon et al., 2005). O desvio absoluto máximo da massa específica do NIST quando comparado com os dados experimentais de ciclohexano na literatura (Sun et al., 1987), numa faixa de 313,15 a 323,15 K e 5 a 15 MPa, foi de $0,14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Medidas da massa específica. Com grau analítico comercialmente disponível, ciclohexano (TEDIA, 99% pureza) e n-hexadecano (VETEC, 99% pureza) foram usados sem qualquer purificação adicional. As misturas binárias foram imediatamente preparadas antes do uso e pesadas em uma balança de precisão digital (Sartorius), a pressão atmosférica e temperatura ambiente, com uma incerteza de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}$. A medida da massa específica foi feita usando um densímetro de tubo vibracional a alta pressão (Anton Paar DMA 512 P) integrado com um sistema PVT livre de mercúrio (Ruska modelo 2370) como função de pressão, P , temperatura, T , e fração molar, x . Pelo menos dez valores de períodos de oscilação foram observados para cada pressão a uma determinada temperatura.

A reprodutibilidade da massa específica foi em torno de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. As incertezas de P , T , e x foram respectivamente 7×10^{-4} MPa, 0,1 K e 3×10^{-6} . Nenhuma correção de viscosidade foi necessária (Fandiño et al., 2005) para as medidas de massa específica usando um densímetro de tubo vibracional a alta pressão (Anton Paar DMA 512 P) visto que as viscosidades dos padrões e dos fluidos medidos foram menor que 15 mPa s. As massas específicas estudadas neste trabalho foram obtidas numa faixa de temperatura de 318,15 a 413,15 K e a pressão numa faixa de 6,895 a 62,053 MPa, para oito composições diferentes.

Propriedades Volumétricas. As propriedades volumétricas foram obtidas a partir das Equações (4.1) a (4.3) onde os subscritos 1 e 2 são para os componentes puros, ciclohexano e n-hexadecano, respectivamente e V é o volume molar da mistura.

Os valores de α foram calculados a partir da correlação polinomial cúbica da massa específica como função de temperatura a pressão e composição constante, e semelhantemente k_T foi calculado a partir da correlação polinomial cúbica de massa específica como uma função da pressão a temperatura e composição constante. O RMSD global entre a massa específica calculada e a experimental foi de $0,30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para as correlações da massa específica como funções de temperatura e pressão, respectivamente.

4.2.2 Avaliação dos modelos

Para componentes puros, um modelo polinomial para os coeficientes de expansão térmica e compressibilidade isotérmica foi utilizado. O grau do polinômio foi escolhido observando as tendências experimentais. Para misturas, a expansão de Redlich-Kister (Redlich et al., 1948) foi usada. O número de termos na expansão e a forma de dependência dos coeficientes com a temperatura e pressão foram escolhidos examinando os dados experimentais. Como esta expansão conduz a RMSD essencialmente dentro da incerteza experimental, ambos para componente puro e misturas, o RMSD dos modelos, polinomial para o componente puro e o Redlich-Kister para mistura, foi usado como um ponto de referência por avaliar o desempenho de outros modelos.

Os seguintes modelos multi-paramétricos largamente usados foram avaliados: modelo de Tait (1888), EDE de Peng-Robinson (1976), EDE de Valderrama e Cisternas (1986) na versão de Patel-Teja, modelo de linearidade (curvas isotérmicas lineares) de Parsafar e Mason (1993), Peng-Robinson com volume de translação e a EDE de Patel-Teja com translação de volume bem como também as EDE de Peng-Robinson e Patel-Teja com o co-volume dependente da temperatura como proposto por Gregorowicz et al. (1996).

Como foi comentado nas seções 4.1.2 e 4.1.3, os modelos apresentados geralmente têm 5 ou 6 parâmetros ajustáveis, com exceção do “soft” co-volume Peng-Robinson, que tem 4 parâmetros. Para avaliar as equações de Peng-Robinson original e Patel-Teja são necessários parâmetros de entrada - temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico (Peng-Robinson e Patel-Teja) e o fator de compressibilidade crítico (Patel-Teja) - que foram obtidos de Reid et al. (1987).

Além do RMSD (Equação (4.35)), o desvio médio absoluto, (AAD, Equação (4.36)), foi utilizado para comparações com os resultados da literatura.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}})^2} / N \quad (4.35)$$

$$\text{AAD} = \sum_{i=1}^N \left| (\rho_i^{\text{calc}} - \rho_i^{\text{exp}}) / \rho_i^{\text{exp}} \right| / N \quad (4.36)$$

em que N é o número de pontos, i um índice que varia de 1 até o número de pontos experimentais e o sobrescrito *calc* e *exp* indica calculado e experimental, respectivamente.

O procedimento de estimativas de parâmetro minimizou o RMSD usando o método numérico Simplex (Nelder e Mead, 1965). Para evitar soluções de mínimo local, os chutes iniciais para os parâmetros dos modelos dos componentes puros foram obtidos aplicando o modelo na correlação de massa específica como função da pressão para cada temperatura. Em seguida, a dependência de temperatura para os parâmetros otimizados foi introduzida e os parâmetros re-estimados. Para misturas, o número de parâmetros foi em geral pequeno, e múltiplas estimativas iniciais foram experimentadas.

4.2.3 Modelagem proposta

Uma metodologia proposta para a modelagem de dados de massa específica para *Componentes puros* em altas pressões é apresentada com o objetivo de se obter pelo menos desempenho igual aos modelos avaliados, porém com menos parâmetros.

4.2.3.1 EDE Peng-Robinson Volume Escalonado (VS-PR)

Novamente a EDE PR foi usada para correlacionar os dados experimentais, e as equações originais apresentadas nas Equações (4.11) e (4.12) são agora substituídas pelas Equações (4.37) e (4.38) onde, analogamente para o procedimento apresentado em 4.1.2.8, as constantes críticas foram mudadas através dos parâmetros ajustáveis.

$$P = RT/(V - b) - a_c \left[1 + k^{VS-PR} \left(1 - \sqrt{T/\tau^{VS-PR}} \right) \right]^2 / (V^2 + 2bV - b^2) \quad (4.37)$$

$$a_c = 0,4572355 (R\tau^{VS-PR})^2 / \Pi^{VS-PR};$$

$$b_c = 0,07779607 R\tau^{VS-PR} / \Pi^{VS-PR}; k^{VS-PR} = 0,37464 + 1,54226\Omega - 0,26992\Omega^2 \quad (4.38)$$

em que R é a constante universal dos gases, a_c , b e k são funções auxiliares e τ , Π e Ω são os parâmetros do modelo dos componentes puros. τ e Π têm a dimensão da temperatura e pressão, enquanto Ω não tem dimensão.

Observou-se que o modelo de Peng-Robinson, mesmo tendo as constantes críticas e o fator acêntrico substituídos por parâmetros ajustáveis, não permite descrever acuradamente a compressibilidade isotérmica e a massa específica. Assim, optou-se por descrever acuradamente a compressibilidade isotérmica através da estimativa dos parâmetros apresentados nas Equações (4.37) e (4.38), sendo analisada a relação entre a massa específica experimental e a calculada por esse procedimento. Constatou-se que havia um escalonamento entre a massa específica calculada e a experimental. Assim, uma função de escalonamento de volume $a^s(T)$ foi aplicada, como apresentado na Equação (4.39); M é a massa molar.

$$\rho^{calc} = \rho^{EDE} a^s(T) / M \quad (4.39)$$

$$a^s(T) = a_0^s + a_1^s / T \quad (4.40)$$

em que $a^s(T)$ é uma função escalonada, a_0^s e a_1^s são os parâmetros do componente puro.

A proposta utiliza cinco parâmetros ajustáveis: τ^{VS-PR} , π^{VS-PR} , k^{VS-PR} , a_0^s e a_1^s .

Para *misturas*, foram propostos três modelos:

4.2.3.2 VS-PR com regras de misturas e de combinação (*VS-PR mix*)

As regras de misturas utilizadas foram:

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T); \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}; \quad a^s(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}^s(T) \quad (4.41)$$

onde i e j varre todos os componentes. As regras de combinação foram

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T) a_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (4.42)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij})(b_i + b_j)/2 \quad (4.43)$$

$$a_{ij}^s(T) = (1 - m_{ij})(a_i^s(T) + a_j^s(T))/2 \quad (4.44)$$

Os três parâmetros ajustáveis são k_{ij} , l_{ij} e m_{ij} . Nesta aproximação, $k_{ii} = l_{ii} = m_{ii} = 0$ e $k_{ij} = k_{ji}$, $l_{ij} = l_{ji}$ e $m_{ij} = m_{ji}$.

4.2.3.3 VS-PR mix reestimando os parâmetros dos componentes puros (*VS-PR mix 2*)

Uma abordagem prévia foi também usada re-calculando os parâmetros dos componentes puros, conduzindo a treze parâmetros para uma mistura binária (cinco para cada componente puro, mais os três k_{12} , l_{12} and m_{12}).

4.2.3.4 VS-PR com Redlich-Kister 2 (*VS-PR mix 3*)

O modelo modificado proposto utilizou a EDE *VS-PR* para o cálculo do componente puro e a Equação (4.31) para o cálculo da mistura binária, empregando um parâmetro ajustável (A).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Dados experimentais de massa específica em alta pressão

As massas específicas do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas binárias de 318,15 a 413,15 K e uma faixa de pressão de 6,895 a 62,053 MPa são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Massa específica experimental ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para o sistema ciclohexano (1) / n-hexadecano (2) em diferentes pressões, temperaturas e composições.

P (MPa)	x_1								
	1	0,9000	0,8000	0,7000	0,5000	0,3000	0,2000	0,1002	0
T (K) = 318,15									
6,895	761,5	758,5	758,1	757,6	758,6	759,6	-	760,3	760,3
13,789	767,7	764,6	763,6	763,3	763,9	764,3	-	765,1	765,0
20,684	773,8	770,3	768,9	768,2	768,8	768,9	-	769,8	769,6
27,579	779,0	775,3	773,8	772,9	773,2	773,5	-	773,9	773,9
34,474	784,1	780,0	778,4	777,6	777,6	777,7	-	778	777,7
41,369	788,7	784,6	782,9	781,8	781,6	781,5	-	781,8	781,5
48,263	793,4	788,8	786,9	785,8	785,5	785,4	-	785,5	785,2
55,158	797,4	792,9	790,7	789,4	789,0	788,8	-	788,8	788,7
62,053	801,4	796,7	794,6	793,2	792,5	792,3	-	792,2	791,7
T (K) = 333,15									
6,895	747,3	745,9	746,6	746,2	747,8	749,3	-	750,4	750,7
13,789	754,1	752,3	752,8	752,1	753,5	754,4	-	755,8	755,8
20,684	760,5	758,4	758,4	757,6	758,6	759,5	-	760,4	760,4
27,579	766,5	763,8	763,6	762,7	763,6	764,1	-	765,0	765,1
34,474	772,0	768,9	768,6	767,5	768,3	768,3	-	769,5	769,7
41,369	777,0	773,9	773,3	772,1	772,5	772,4	-	773,4	773,9
48,263	781,7	778,7	777,5	776,1	776,6	776,5	-	777,2	777,6
55,158	786,3	783,2	781,9	780,6	780,5	780,4	-	781,0	781,2
62,053	790,7	787,3	786,0	784,2	784,1	783,8	-	784,4	784,3
T (K) = 348,15									
6,895	733,6	734,7	735,7	735,7	737,5	739,8	740,4	741,3	741,7
13,789	741,2	741,9	742,4	742,3	743,5	745,6	745,9	747,0	747,2
20,684	748,2	748,3	748,5	748,1	749,1	751,0	751,1	752,1	752,5
27,579	754,5	754,3	754,3	753,7	754,3	756,1	756,3	757,2	757,2
34,474	760,5	760,0	759,6	758,9	758,9	760,7	760,8	761,8	761,9
41,369	766,1	765,2	764,6	763,6	763,9	765,3	765,1	766,1	766,1
48,263	771,4	770,0	769,3	768,3	768,2	769,5	769,2	770,2	770,2
55,158	776,2	774,6	773,8	772,6	772,3	773,4	773,5	773,9	774,1
62,053	781,1	779,1	777,9	776,8	776,3	777,2	777,2	777,5	777,6
T (K) = 363,15									
6,895	719,6	722,6	724,5	725,0	727,0	729,8	-	731,4	732,0
13,789	727,9	730,3	731,8	732,2	733,6	736,2	-	737,5	738,1
20,684	735,7	737,5	738,4	738,6	739,4	742,0	-	743,3	743,9
27,579	742,8	744,2	744,5	744,3	745,1	747,2	-	748,4	748,6

34,474	749,1	750,3	750,3	749,8	750,3	752,4	-	753,4	753,7
41,369	755,3	755,7	755,7	755,2	755,5	757	-	758,1	758,4
48,263	760,7	760,9	760,6	760,0	760,1	761,6	-	762,5	762,6
55,158	765,8	765,8	765,3	764,6	764,4	765,7	-	766,6	766,7
62,053	771,0	770,6	770,1	768,8	768,6	769,7	-	770,4	770,5
T (K)= 388,15									
6,895	694,7	700,0	702,0	704,3	709,5	711,7	-	714,0	714,7
13,789	705,0	709,3	710,2	712,6	717,1	718,9	-	721,2	721,7
20,684	713,9	717,5	718,2	720,0	723,8	725,5	-	727,6	728,1
27,579	721,9	724,8	725	726,8	730,3	731,6	-	733,4	733,9
34,474	729,2	731,8	731,6	732,7	736,1	737,1	-	739,0	739,2
41,369	736,0	738,1	737,4	738,4	741,2	742,2	-	744,1	744,1
48,263	742,2	743,7	743,0	743,5	746,5	747,2	-	748,7	748,8
55,158	747,8	749,3	748,0	748,5	751,5	751,8	-	753,1	753,3
62,053	753,2	754,3	753,0	753,4	755,7	755,9	-	757,3	757,5
T (K)= 413,15									
6,895	669,7	675,9	680,0	682,0	687,7	692,4	-	694,6	696,2
13,789	682,1	687,0	690,3	691,7	696,7	700,9	-	702,9	704,3
20,684	692,5	696,8	699,3	700,2	704,6	708,2	-	710,0	711,0
27,579	701,8	705,2	707,2	707,7	711,5	714,9	-	717,0	717,9
34,474	710,1	713,0	714,6	714,8	718,2	721,2	-	723,0	723,7
41,369	717,7	719,7	721,3	721,2	724,1	726,9	-	728,8	729,4
48,263	724,9	726,7	727,3	726,8	729,7	732,3	-	734,0	734,5
55,158	731,2	732,5	733,1	732,4	734,9	737,1	-	738,8	739,5
62,053	737,2	737,8	738,2	737,4	739,7	741,7	-	743,2	743,8

As massas específicas experimentais a 348,15 K foram comparadas com os dados de Tanaka et al. (1991) nas Figuras (4.2) e (4.3).

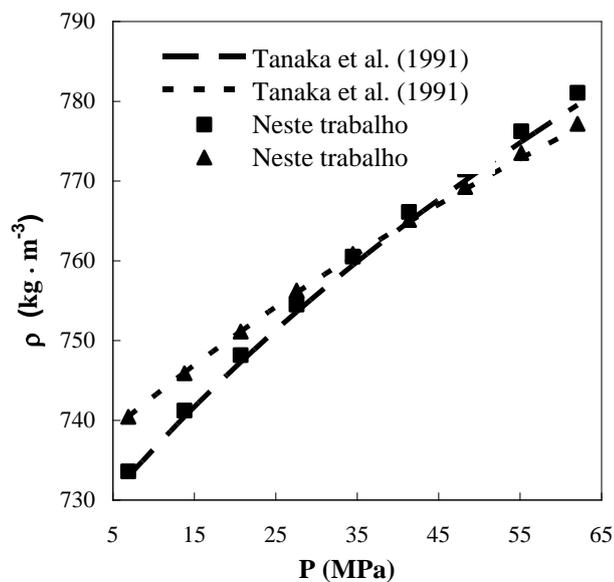


Figura 4.2. Massa específica experimental da misturas binárias ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) como função da pressão em duas frações molares a 348,15 K: ■ e linha tracejada: $x_1=1$; ▲ e linha pontilhada: $x_1=0,2$.

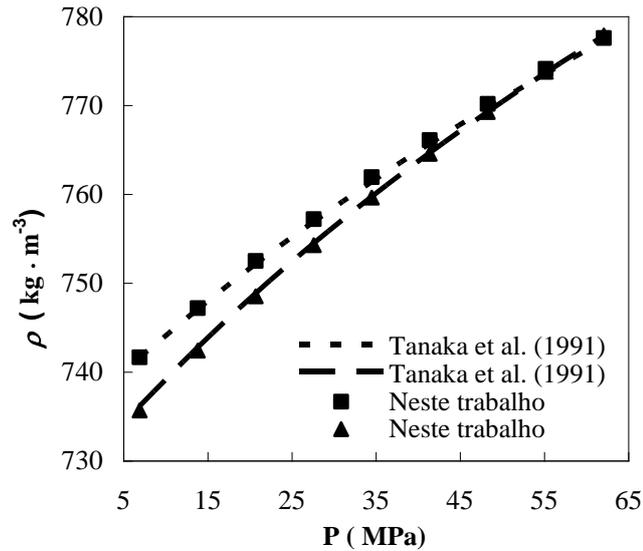


Figura 4.3. Massa específica experimental da misturas binárias ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) como função da pressão em duas frações molares a 348,15 K.

Os desvios entre os dados do Tanaka et al. (1991) e deste trabalho é mostrado na Figura 4.4. O desvio está em torno de $0,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para as misturas, e numa faixa de $0,6$ a $1,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para o ciclohexano puro. Porém, os dados do ciclohexano neste trabalho ficaram de acordo com os dados da referência (Sun et al., 1987) com um RMSD de $0,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

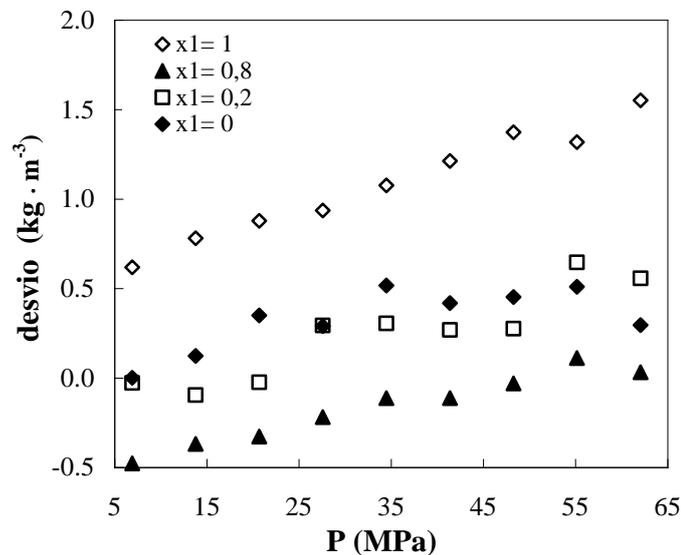


Figura 4.4. Desvio da massa específica experimental comparado com os dados obtidos por Tanaka et al. (1991) a 348,15 K.

Os parâmetros utilizados na proposta *VS-PR* são mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3. A média do RMSD para as estimativas a partir do *VS-PR* foram 0,9; 0,8; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,7 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente para temperaturas 318,15; 333,15; 348,15; 363,15; 388,15 e 413,15 K, e 0,7; 0,7; 0,7; 0,7; 0,7; 0,6; 0,7; 0,7 e 0,8 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ como RMSD médio, respectivamente, para as pressões 6,895; 13,790; 20,684; 27,579; 34,474; 41,369; 48,263; 55,158 e 62,053 MPa. O RMSD global para *VS-PR* foi 0,7 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabela 4.2. Coeficientes Estimados usados nas Equações (4.38) e (4.40)

Componente	Π (MPa)	τ (K)	Ω	a_0^s ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	a_1^s ($\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ciclohexano	19,956	628,9	-0,3797	0,021365	-0,183
n- hexadecano	41,785	758,3	-0,5246	0,013451	-0,342

Tabela 4.3. Coeficientes Estimados usados nas Equações (4.42), (4.43) e (4.44)

	k_{12}	l_{12}	m_{12}
Parâmetro da mistura	-0,327	-0,186	-0,142

Para ilustrar a qualidade da correlação, nas Figuras 4.5 e 4.6 as massas específicas experimentais são comparadas com as massas específicas calculadas pelo *VS-PR* proposto na maior temperatura (413,15 K em que o RMSD é típico) e em todas as composições.

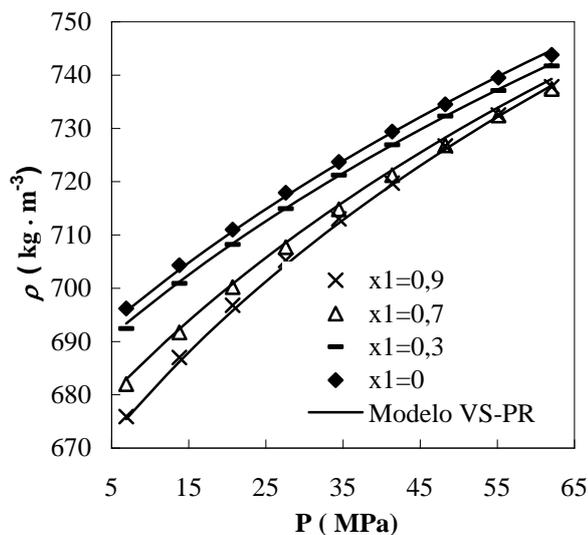


Figura 4.5. Massa específica da mistura ciclohexano (1) /n- hexadecano (2) como função da pressão a 413,15 K.

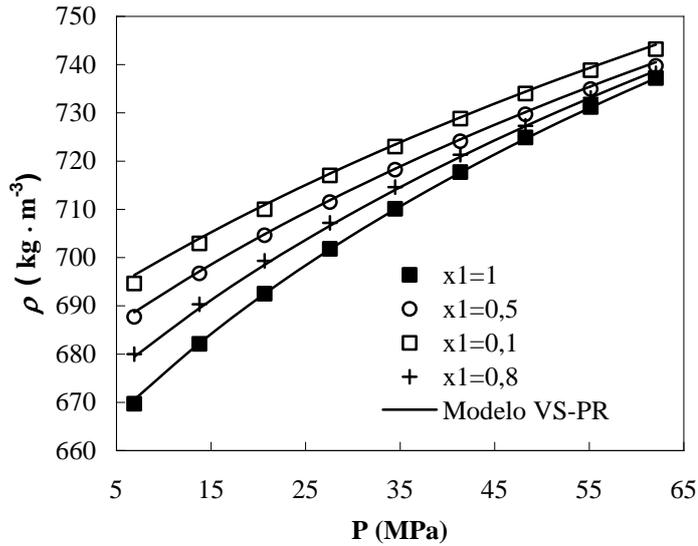


Figura 4.6. Massa específica da mistura ciclohexano (1) /n- hexadecano (2) como função da pressão a 413,15 K.

Na maior temperatura e pressão constante, podemos observar que a massa específica diminui com o aumento da composição do ciclohexano, dentro da precisão experimental. Por outro lado, na menor temperatura (318,15 K) e pressão constante, a massa específica não varia monotonicamente com composição até 34,474 MPa e aumenta monotonicamente com o aumento da composição do ciclohexano acima de 41,369 MPa, como pode ser observado na Figura 4.7.

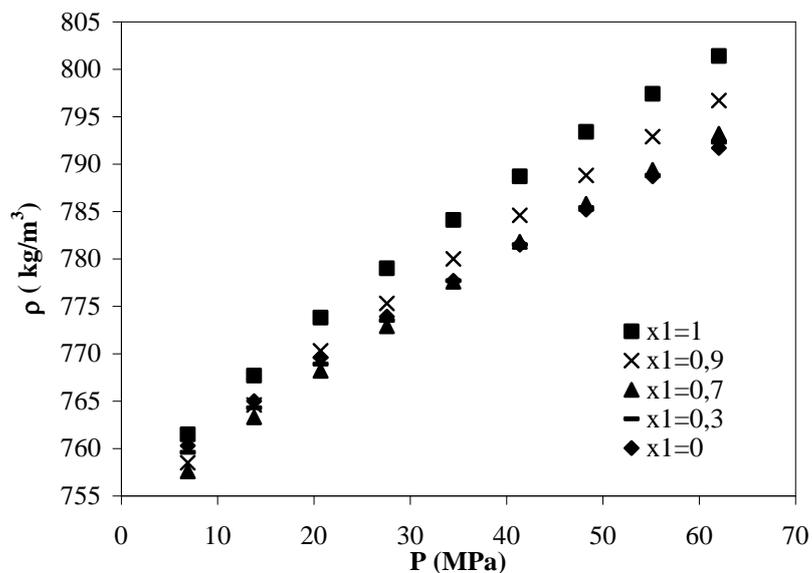


Figura 4.7. Massa específica da mistura ciclohexano (1) /n- hexadecano (2) como função da pressão a 318,15 K.

Em todas as temperaturas, a composição constante, a massa específica aumenta com o aumento da pressão, consistente com as exigências termodinâmicas de estabilidade.

Dados obtidos de compressibilidade isotérmica e de expansão isobárica são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, a partir da massa específica experimental nas faixas estudadas de pressão e temperatura.

Tabela 4.4. Valores de compressibilidade isotérmica $k_T \times 10^3$ (MPa⁻¹) calculados a partir de dados de massa específica experimental

P (MPa)	x_1							
	1	0,9000	0,8000	0,7000	0,5000	0,3000	0,1002	0
	T (K) = 318,15							
6,895	1,25	1,21	1,11	1,09	1,04	0,95	0,95	0,94
13,789	1,14	1,10	1,03	1,01	0,96	0,90	0,89	0,88
20,684	1,05	1,01	0,96	0,94	0,89	0,85	0,83	0,83
27,579	0,97	0,93	0,89	0,87	0,83	0,81	0,78	0,77
34,474	0,90	0,86	0,83	0,81	0,77	0,76	0,73	0,73
41,369	0,84	0,80	0,78	0,76	0,73	0,72	0,69	0,68
48,263	0,79	0,76	0,74	0,71	0,68	0,67	0,65	0,64
55,158	0,74	0,73	0,70	0,68	0,65	0,64	0,62	0,60
62,053	0,71	0,70	0,68	0,65	0,63	0,60	0,59	0,57
	T (K) = 333,15							
6,895	1,40	1,28	1,24	1,19	1,13	1,04	1,03	0,96
13,789	1,28	1,18	1,13	1,10	1,05	0,96	0,96	0,94
20,684	1,17	1,10	1,04	1,02	0,97	0,88	0,88	0,91
27,579	1,07	1,02	0,96	0,94	0,90	0,80	0,81	0,86
34,474	0,99	0,96	0,90	0,88	0,84	0,72	0,73	0,81
41,369	0,92	0,90	0,85	0,82	0,79	0,65	0,66	0,76
48,263	0,86	0,85	0,80	0,78	0,74	0,57	0,59	0,69
55,158	0,81	0,81	0,78	0,74	0,70	0,50	0,52	0,62
62,053	0,77	0,77	0,76	0,70	0,66	0,42	0,45	0,53
	T (K) = 348,15							
6,895	1,56	1,46	1,36	1,32	1,21	1,16	1,14	1,12
13,789	1,42	1,33	1,25	1,21	1,12	1,08	1,06	1,04
20,684	1,30	1,21	1,15	1,11	1,04	1,01	0,98	0,97
27,579	1,19	1,11	1,06	1,02	0,97	0,94	0,92	0,90
34,474	1,10	1,03	0,98	0,95	0,91	0,88	0,85	0,84
41,369	1,02	0,95	0,92	0,89	0,85	0,82	0,79	0,79
48,263	0,96	0,89	0,86	0,84	0,80	0,77	0,74	0,74
55,158	0,90	0,84	0,81	0,81	0,76	0,73	0,69	0,69
62,053	0,87	0,81	0,77	0,78	0,72	0,69	0,64	0,66
	T (K) = 363,15							
6,895	1,78	1,65	1,51	1,45	1,32	1,29	1,25	1,24
13,789	1,60	1,49	1,37	1,33	1,23	1,19	1,16	1,14
20,684	1,45	1,35	1,25	1,21	1,14	1,09	1,07	1,05
27,579	1,31	1,22	1,15	1,11	1,06	1,01	0,99	0,98
34,474	1,20	1,12	1,06	1,03	0,99	0,94	0,92	0,91
41,369	1,10	1,03	0,99	0,96	0,92	0,88	0,86	0,85

48,263	1,02	0,96	0,93	0,89	0,87	0,82	0,80	0,79
55,158	0,96	0,91	0,89	0,85	0,81	0,78	0,76	0,75
62,053	0,92	0,87	0,86	0,81	0,77	0,75	0,71	0,71
T (K) = 388,15								
6,895	2,21	1,99	1,82	1,82	1,60	1,52	1,50	1,49
13,789	1,96	1,78	1,64	1,60	1,45	1,38	1,36	1,34
20,684	1,74	1,59	1,48	1,42	1,32	1,26	1,24	1,21
27,579	1,55	1,43	1,35	1,27	1,20	1,15	1,13	1,10
34,474	1,39	1,29	1,23	1,14	1,11	1,06	1,03	1,00
41,369	1,26	1,18	1,12	1,05	1,02	0,98	0,95	0,93
48,263	1,15	1,09	1,04	0,99	0,95	0,91	0,88	0,88
55,158	1,07	1,02	0,97	0,95	0,90	0,85	0,83	0,84
62,053	1,01	0,97	0,91	0,94	0,85	0,80	0,78	0,82
T (K) = 413,15								
6,895	2,77	2,49	2,27	2,15	1,95	1,81	1,77	1,69
13,789	2,40	2,18	2,01	1,90	1,74	1,62	1,60	1,53
20,684	2,09	1,91	1,78	1,68	1,55	1,46	1,45	1,39
27,579	1,83	1,68	1,58	1,49	1,39	1,32	1,31	1,27
34,474	1,62	1,49	1,41	1,34	1,26	1,20	1,19	1,16
41,369	1,45	1,34	1,27	1,21	1,15	1,09	1,08	1,06
48,263	1,33	1,22	1,16	1,12	1,06	1,00	0,98	0,98
55,158	1,24	1,14	1,08	1,04	0,99	0,94	0,90	0,92
62,053	1,19	1,08	1,02	1,00	0,94	0,88	0,83	0,86

Tabela 4.5. Valores de expansão térmica $\alpha \times 10^3 / K^{-1}$ calculados a partir dos dados de massa específica experimental

T (K)	x_1							
	1	0,9000	0,8000	0,7000	0,5000	0,3000	0,1002	0
P (MPa)= 6,895								
318,15	1,20	1,04	0,90	0,96	1,02	0,87	0,85	0,81
333,15	1,24	1,06	0,98	0,96	0,94	0,88	0,85	0,83
348,15	1,28	1,10	1,06	0,99	0,91	0,90	0,87	0,86
363,15	1,33	1,16	1,14	1,05	0,93	0,94	0,91	0,90
388,15	1,43	1,32	1,25	1,20	1,09	1,04	1,02	0,99
413,15	1,55	1,55	1,36	1,44	1,41	1,20	1,21	1,13
P (MPa)= 13,789								
318,15	1,15	1,00	0,83	0,92	0,97	0,81	0,81	0,76
333,15	1,17	1,01	0,93	0,92	0,90	0,82	0,80	0,78
348,15	1,20	1,03	1,01	0,93	0,86	0,84	0,82	0,81
363,15	1,23	1,08	1,08	0,98	0,88	0,88	0,85	0,84
388,15	1,30	1,20	1,16	1,11	1,01	0,97	0,95	0,93
413,15	1,37	1,40	1,19	1,33	1,30	1,10	1,12	1,05
P (MPa)= 20,684								
318,15	1,11	0,97	0,80	0,88	0,95	0,78	0,79	0,76
333,15	1,12	0,96	0,88	0,87	0,87	0,78	0,77	0,75
348,15	1,13	0,97	0,95	0,88	0,83	0,80	0,77	0,76
363,15	1,15	1,01	1,01	0,92	0,83	0,83	0,80	0,79
388,15	1,20	1,11	1,08	1,04	0,95	0,92	0,90	0,89
413,15	1,27	1,29	1,11	1,25	1,21	1,05	1,08	1,05
P (MPa)= 27,579								

318,15	1,04	0,91	0,77	0,85	0,92	0,77	0,74	0,74
333,15	1,06	0,91	0,84	0,83	0,83	0,76	0,73	0,73
348,15	1,07	0,92	0,91	0,84	0,78	0,77	0,74	0,74
363,15	1,09	0,96	0,96	0,87	0,79	0,79	0,77	0,76
388,15	1,13	1,05	1,02	0,99	0,91	0,87	0,85	0,83
413,15	1,17	1,21	1,03	1,20	1,18	1,00	0,98	0,95
P (MPa)= 34,474								
318,15	1,00	0,86	0,73	0,82	0,90	0,76	0,72	0,67
333,15	1,01	0,86	0,80	0,81	0,81	0,74	0,70	0,68
348,15	1,03	0,87	0,86	0,81	0,75	0,73	0,71	0,71
363,15	1,04	0,90	0,91	0,84	0,75	0,75	0,73	0,74
388,15	1,06	1,00	0,97	0,94	0,86	0,83	0,82	0,81
413,15	1,08	1,15	0,98	1,10	1,12	0,97	0,95	0,91
P (MPa)= 41,369								
318,15	0,95	0,85	0,71	0,78	0,83	0,71	0,69	0,64
333,15	0,96	0,83	0,78	0,77	0,76	0,70	0,68	0,66
348,15	0,97	0,84	0,83	0,78	0,73	0,71	0,68	0,68
363,15	0,99	0,86	0,88	0,81	0,73	0,73	0,70	0,71
388,15	1,01	0,96	0,92	0,90	0,83	0,80	0,78	0,77
413,15	1,04	1,12	0,92	1,05	1,05	0,92	0,90	0,85
P (MPa)= 48,263								
318,15	0,93	0,80	0,68	0,75	0,82	0,70	0,67	0,62
333,15	0,94	0,80	0,74	0,74	0,74	0,68	0,66	0,64
348,15	0,94	0,81	0,80	0,75	0,70	0,68	0,66	0,66
363,15	0,95	0,84	0,84	0,78	0,70	0,70	0,68	0,69
388,15	0,96	0,90	0,88	0,87	0,80	0,77	0,75	0,75
413,15	0,96	1,01	0,89	1,02	1,03	0,89	0,87	0,81
P (MPa)= 55,158								
318,15	0,87	0,78	0,62	0,70	0,80	0,66	0,65	0,60
333,15	0,90	0,77	0,71	0,71	0,71	0,65	0,63	0,62
348,15	0,91	0,78	0,78	0,73	0,67	0,66	0,64	0,64
363,15	0,92	0,80	0,82	0,76	0,67	0,68	0,66	0,67
388,15	0,92	0,87	0,85	0,84	0,77	0,75	0,72	0,72
413,15	0,90	0,99	0,82	0,96	1,01	0,86	0,84	0,78
P (MPa)= 62,053								
318,15	0,82	0,74	0,62	0,69	0,77	0,65	0,64	0,60
333,15	0,86	0,74	0,69	0,69	0,69	0,64	0,62	0,60
348,15	0,88	0,75	0,75	0,70	0,65	0,64	0,62	0,61
363,15	0,90	0,78	0,79	0,73	0,65	0,66	0,63	0,63
388,15	0,89	0,85	0,83	0,82	0,75	0,73	0,71	0,70
413,15	0,86	0,97	0,83	0,95	0,98	0,84	0,84	0,79

A compressibilidade isotérmica aumenta com x_1 a pressão constante e diminui com a pressão a x_1 constante. Isto está mostrado na Figura 4.8 a 348,15 K. Resultados análogos foram obtidos a outras temperaturas. Nas Figuras 4.8 e 4.9, a compressibilidade isotérmica e a expansão térmica são mostradas nas mesmas condições de pressão e de composições e as mesmas tendências são observadas para todas as temperaturas. Novamente, a EDE *VS-PR* foi utilizada na correlação com resultados muito bons, apresentando um RMSD global de 1,6 x

10^{-4} K^{-1} e $3,6 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ para a expansão térmica e a compressibilidade isotérmica, respectivamente.

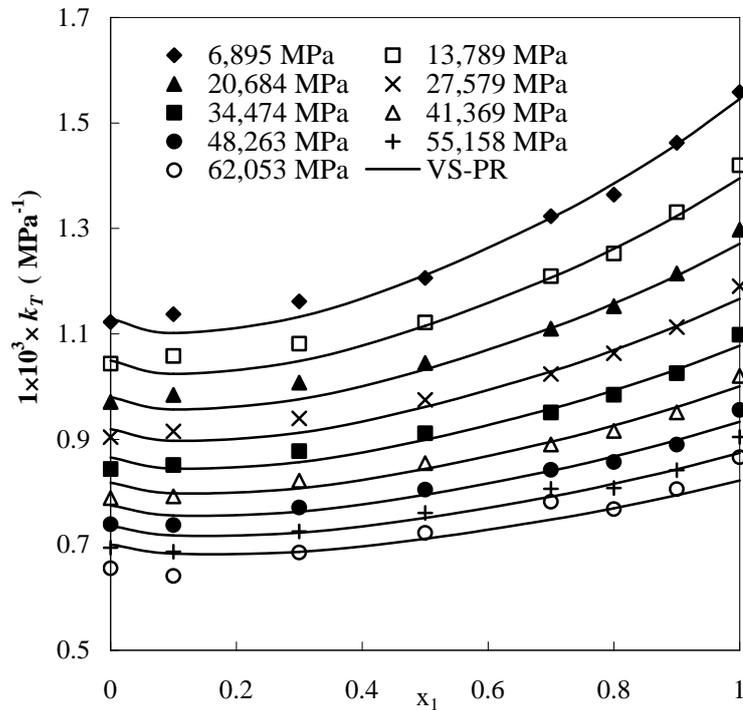


Figura 4.8. Compressibilidade isotérmica, k_T , versus fração molar, x_1 , para a mistura ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 348,15 K.

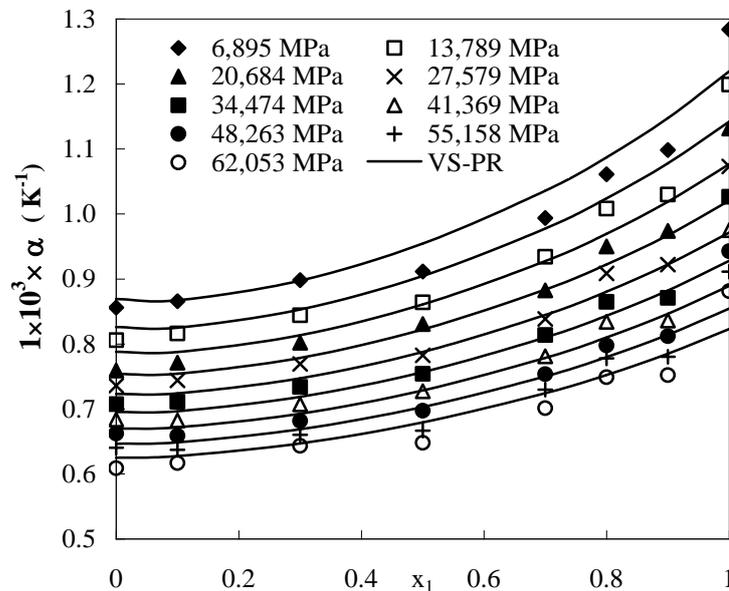


Figura 4.9. Expansão térmica, α , versus fração molar, x_1 , para a mistura ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 348,15 K.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 estão mostrados os volumes de excesso como função da composição a 318,15 e 363,15 K, respectivamente, e em cinco pressões. Na temperatura mais baixa, 318,15 K, os volumes de excesso diminuem inicialmente quando se adicionam pequenas quantidades de ciclohexano em n-hexadecano em todas as pressões e os desvios a partir da idealidade foram assimétricos com um máximo encontrado em torno de 0,7 de fração molar em ciclohexano. Entretanto, em temperaturas intermediárias (348,15 e 363,15 K), os dados experimentais exibem um comportamento positivo e simétrico. Nas temperaturas mais altas, (348,15 e 413,15 K), o sistema novamente apresenta um comportamento assimétrico similar ao encontrado em temperaturas mais baixas, apesar de não ser mostrado graficamente.

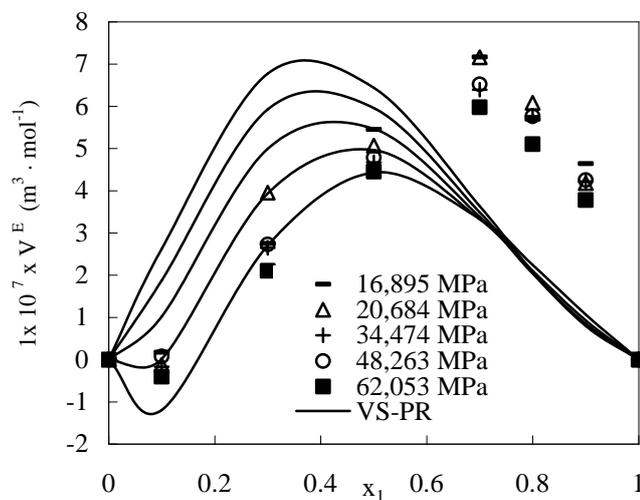


Figura 4.10. Volume de excesso versus fração molar da mistura binária ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 318,15 K.

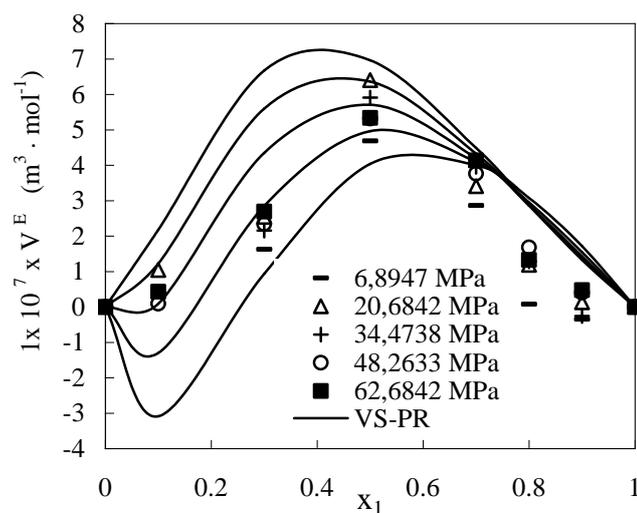


Figura 4.11. Volume de excesso versus fração molar da mistura binária ciclohexano (1)/n-hexadecano (2) a 363,15 K.

A EDE *VS-PR* prediz a magnitude do volume de excesso. A equação mostra uma pequena diminuição inicial de volume de excesso a pressões até 13,789 MPa e em todas as temperaturas. O desvio máximo predito é positivo e fica ao redor de 0,3 molar em ciclohexano. Os valores de volume de excesso experimentais são bastante baixos e perto da incerteza experimental que foi de aproximadamente $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, conduzindo a um grande erro relativo, levando a comparações quantitativas difíceis.

4.3.2 Modelagem de dados dos componentes puros

O RMSD calculado pela Equação (4.35) entre as massas específicas calculadas e a experimental (Tabela 4.1) dos componentes puros ciclohexano e n-hexadecano são apresentados na Tabela 4.6, obtidos depois da estimativa dos parâmetros do modelo. Os parâmetros da regressão são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.6. RMSD entre as massas específicas calculadas e a experimental dos componentes puros.

Modelo	Parâmetros ^a	RMSD (kg m ⁻³)	
		ciclohexano	n-hexadecano
<i>Polinomial</i>	12	0,28	0,23
<i>Tait</i>	6	0,42	0,47
<i>Linearidade</i>	5	0,56	0,34
<i>PR</i>	0	49,27	122,79
<i>PT</i>	0	28,10	84,33
<i>PR-t</i>	6	0,60	0,67
<i>PT-t</i>	6	0,64	0,70
<i>PR-b</i>	4	0,76	1,46
<i>PT-b</i>	5	0,31	0,85
<i>PR-VS</i>	5	0,30	0,27

^a Número de parâmetros calculados usando dados dos componentes puros reportados na Tabela 4.1

Tabela 4.7. Parâmetros obtidos com os modelos.

Parâmetros	ciclohexano	n-hexadecano
	<i>Polinomial</i>	
a' (K ⁻¹)	$1,2454 \times 10^{-3}$	$8,2081 \times 10^{-4}$
b' (K ⁻²)	$-2,3272 \times 10^{-5}$	$-1,0113 \times 10^{-5}$
c' (K ⁻³)	$2,1258 \times 10^{-7}$	$4,6730 \times 10^{-8}$
a_0^P (MPa ⁻¹)	$2,8380 \times 10^{-3}$	$6,8319 \times 10^{-3}$
a_1^P (MPa ⁻¹ K ⁻¹)	$-5,8596 \times 10^{-6}$	$4,8000 \times 10^{-5}$
a_2^P (MPa ⁻¹ K ⁻²)	$-1,0112 \times 10^{-6}$	$-3,1334 \times 10^{-6}$

b_0^P (MPa ⁻¹ K ⁻¹)	$-1,1700 \times 10^{-5}$	$-3,5225 \times 10^{-5}$
b_1^P (MPa ⁻¹ K ⁻²)	$7,7127 \times 10^{-8}$	$-2,9664 \times 10^{-7}$
b_2^P (MPa ⁻¹ K ⁻³)	$4,9754 \times 10^{-9}$	$1,7618 \times 10^{-8}$
c_0^P (MPa ⁻¹ K ⁻²)	$2,1438 \times 10^{-8}$	$5,2277 \times 10^{-8}$
c_1^P (MPa ⁻¹ K ⁻³)	$-2,7779 \times 10^{-10}$	$3,9049 \times 10^{-10}$
c_2^P (MPa ⁻¹ K ⁻⁴)	$-5,2887 \times 10^{-12}$	$-2,4281 \times 10^{-11}$
Tait		
ρ_0^0 (kg m ⁻³)	$1,0737 \times 10^3$	$9,7118 \times 10^2$
ρ_1^0 (kg m ⁻³ K ⁻¹)	$-1,0052$	$-6,8027 \times 10^{-1}$
B_0 (MPa ⁻¹)	$6,0819 \times 10^1$	$-1,3895 \times 10^1$
B_1 (MPa ⁻¹ K ⁻¹)	$-6,6629 \times 10^{-2}$	$1,8296 \times 10^{-1}$
C_0	$-7,1563 \times 10^{-2}$	$-1,2327 \times 10^{-1}$
C_1 (K ⁻¹)	$4,2074 \times 10^{-4}$	$5,5227 \times 10^{-4}$
Isotermas lineares		
a_0^L (m ³ mol ⁻¹)	$5,9212 \times 10^{-3}$	$5,6852 \times 10^{-2}$
a_1^L (m ³ mol ⁻¹ K)	$-4,5925 \times 10^{-1}$	$-7,3981$
b_0^L (m ⁹ mol ⁻³)	$1,0005 \times 10^{-10}$	$4,9756 \times 10^{-9}$
b_1^L (m ⁹ mol ⁻³ K ⁻¹)	$4,0618 \times 10^{-10}$	$4,0780 \times 10^{-7}$
c^L (m ⁶ mol ⁻²)	$-1,6871 \times 10^{-5}$	$-1,3704 \times 10^{-4}$
PR-t		
v_{00}^{PR} (m ³ mol ⁻¹)	$-2,7304 \times 10^{-6}$	$9,5454 \times 10^{-5}$
v_{01}^{PR} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-1,0224 \times 10^{-8}$	$-1,0706 \times 10^{-7}$
v_{10}^{PR} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻¹)	$2,3892 \times 10^{-7}$	$1,8087 \times 10^{-7}$
v_{11}^{PR} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻¹)	$-7,6150 \times 10^{-10}$	$-4,9392 \times 10^{-10}$
v_{20}^{PR} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻²)	$-2,1654 \times 10^{-9}$	$-1,8950 \times 10^{-9}$
v_{21}^{PR} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻²)	$7,3042 \times 10^{-12}$	$7,1697 \times 10^{-12}$
PT-t		
v_{00}^{PT} (m ³ mol ⁻¹)	$-1,3013 \times 10^{-6}$	$7,7589 \times 10^{-5}$
v_{01}^{PT} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-6,5016 \times 10^{-9}$	$-1,1560 \times 10^{-7}$
v_{10}^{PT} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻¹)	$2,5142 \times 10^{-7}$	$1,4476 \times 10^{-7}$
v_{11}^{PT} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻¹)	$-8,0460 \times 10^{-10}$	$-3,7086 \times 10^{-10}$
v_{20}^{PT} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻²)	$-2,2293 \times 10^{-9}$	$-1,6801 \times 10^{-9}$
v_{21}^{PT} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻²)	$7,5078 \times 10^{-12}$	$6,4818 \times 10^{-12}$
PR-b		
τ^{PR} (K)	$6,3531 \times 10^2$	$7,6480 \times 10^2$

π^{PR} (MPa)	3,9696	1,5824
k^{PR}	$1,5485 \times 10^{-1}$	$3,9321 \times 10^{-1}$
λ^{PR}	$-1,7473 \times 10^{-1}$	$-2,0268 \times 10^{-1}$
PT-b		
τ^{PT} (K)	$6,4095 \times 10^2$	$1,1514 \times 10^3$
π^{PT} (MPa)	7,0140	$1,1026 \times 10^1$
k^{PT}	1,1690	$1,8974 \times 10^1$
λ^{PT}	$-1,0914 \times 10^{-1}$	$-1,8168 \times 10^{-1}$
ζ^{PT}	$4,8778 \times 10^{-1}$	1,3086
VS-PR		
τ^{VS-PR} (K)	$6,3258 \times 10^2$	$7,4904 \times 10^2$
π^{VS-PR} (MPa)	$1,1997 \times 10^1$	$3,3736 \times 10^1$
k^{VS-PR}	$-8,6059 \times 10^{-2}$	$-4,4141 \times 10^{-1}$
a_0^s (kg mol ⁻¹)	$3,1805 \times 10^{-2}$	$1,5871 \times 10^{-2}$
a_1^s (kg mol ⁻¹ K ⁻¹)	$4,5999 \times 10^{-1}$	$-3,5436 \times 10^{-1}$
VS-PR mix 2		
τ^{VS-PR} (K)	$6,2890 \times 10^2$	$7,5830 \times 10^2$
π^{VS-PR} (MPa)	$1,9956 \times 10^1$	$4,1785 \times 10^1$
k^{VS-PR}	$-2,4980 \times 10^{-1}$	$-5,0870 \times 10^{-1}$
a_0^s (kg mol ⁻¹)	$2,1365 \times 10^{-2}$	$1,3451 \times 10^{-2}$
a_1^s (kg mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-1,830 \times 10^{-1}$	$-3,420 \times 10^{-1}$

Como pode ser observado, o modelo de *Tait* apresenta desvios 1,5 e 2,0 vezes o desvio da referência da correlação Polinomial (para ciclohexano e n-hexadecano, respectivamente), enquanto o modelo isotérmico linear apresenta valores de 2,0 e 1,5. Estes desempenhos são considerados em concordância com dados experimentais. Os maiores desvios aconteceram para a EDE *PR*, seguido pela EDE *PT* que está respectivamente na ordem de 176 e 100 vezes a referência para o ciclohexano e 534 e 367 vezes para n-hexadecano, que são resultados ruins.

As translações de volume para as EDE *PR* e *PT* conduzem a uma grande melhoria, com resultados semelhantes para ambas às substâncias, apresentando desvios de 2,1 e 2,3 vezes a referência para o ciclohexano e 2,9 e 3,0 vezes para n-hexadecano. A correção “soft” de volume na *PR-b*, com quatro parâmetros em vez de seis na translação de volume, apresenta desempenho pior, com desvios de 2,7 e 6,3 vezes a referência, enquanto para *PT-b*, com cinco parâmetros, os resultados foram 1,1 e 3,7 vezes o valor de referência, respectivamente para o ciclohexano e n-hexadecano.

O RMSD mais próximo à equação de referência foi obtido pelo modelo de *VS-PR*, com desvios essencialmente dentro do erro experimental, 1,1 e 1,2 vezes o erro de referência. Nem o modelo de *Tait*, nem o de translação de volume puderam alcançar o mesmo desempenho, até mesmo com um parâmetro a mais. Para comparação com os resultados da literatura, o AAD calculado pela Equação (4.36) obtido com modelo de *VS-PR* foi de 0,03% para ambas as substâncias puras, que é distante e abaixo do 1% geralmente reportado. O mínimo e máximo desvio relativo são -0,08% e +0,06% para o ciclohexano e -0,06% e +0,10% para n-hexadecano. Este resultado apresenta um caminho útil para correlacionar massa específica de líquidos comprimidos de fluidos puros com precisão e com um número pequeno de parâmetros.

Nas Figuras 4.12 a 4.17 estão mostradas as comparações entre os valores experimentais e o calculado da massa específica, da compressibilidade isotérmica e do coeficiente de expansão térmico para fluidos puros. Para fazer uma comparação entre o *VS-PR* e um modelo correlativo clássico, a equação de *Tait* foi escolhida devido ao pequeno RMSD obtido para os dois fluidos puros estudados.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 estão mostradas as boas representações encontradas entre os dados experimentais e os calculados para ambos os modelos quando se correlaciona a massa específica dos dois fluidos.

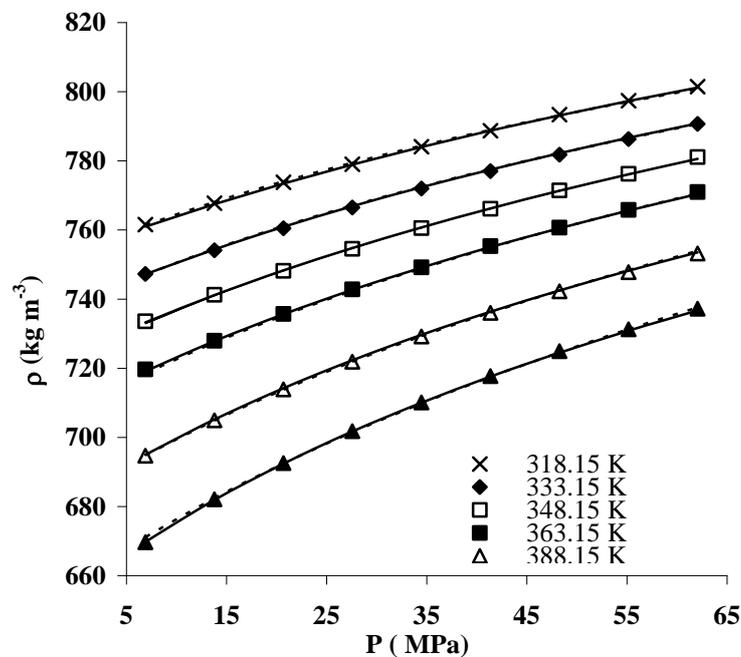


Figura 4.12. Massa específica experimental (símbolos) e calculada para o ciclohexano como função da pressão a várias temperaturas.

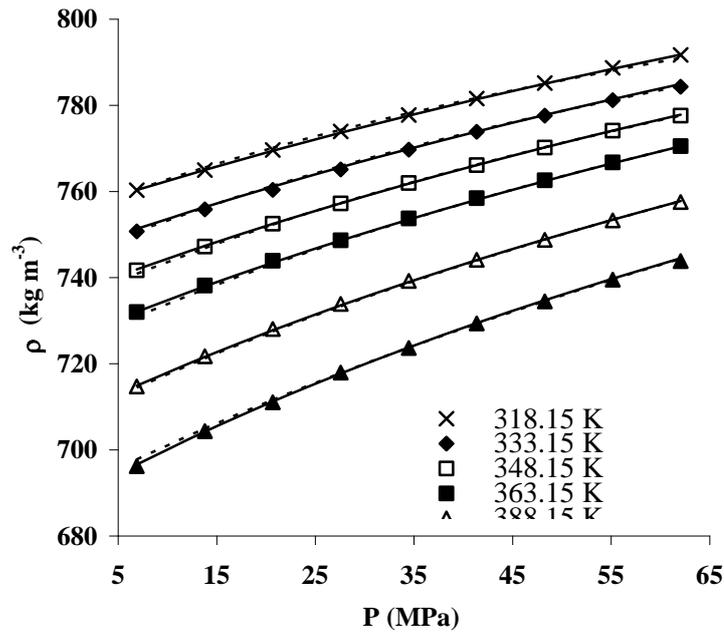


Figura 4.13. Massa específica experimental (símbolos) e calculada para o n-hexadecano como função da pressão a várias temperaturas.

Embora as massas específicas tenham sido bem correlacionadas por ambos os modelos, a análise das propriedades derivadas mostra maiores diferenças na qualidade das correlações. O coeficiente de compressibilidade isotérmico apresentado nas Figuras 4.13 e 4.14 é melhor descrito pelo *VS-PR* do que através do modelo de *Tait*. Uma segunda propriedade derivada para a massa específica, a derivada de k_T com a pressão, é também melhor representada por *VS-PR*. Para ambas as substâncias, nas maiores temperaturas o modelo de *Tait* conduz a subestimativa do k_T a baixas pressões e superestimativa a altas pressões, enquanto a menores temperaturas acontece o oposto. Este efeito não foi encontrado para *VS-PR* que representou muito bem esta propriedade.

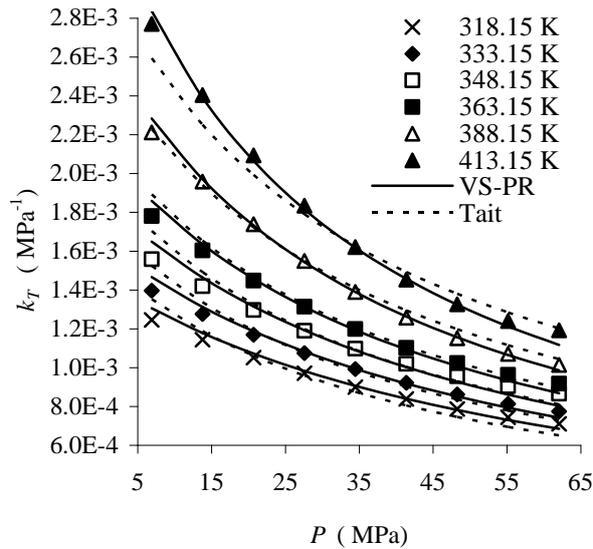


Figura 4.14. Coeficientes de compressibilidade isotérmica experimental (símbolos) e calculada para o ciclohexano como função da pressão a várias temperaturas.

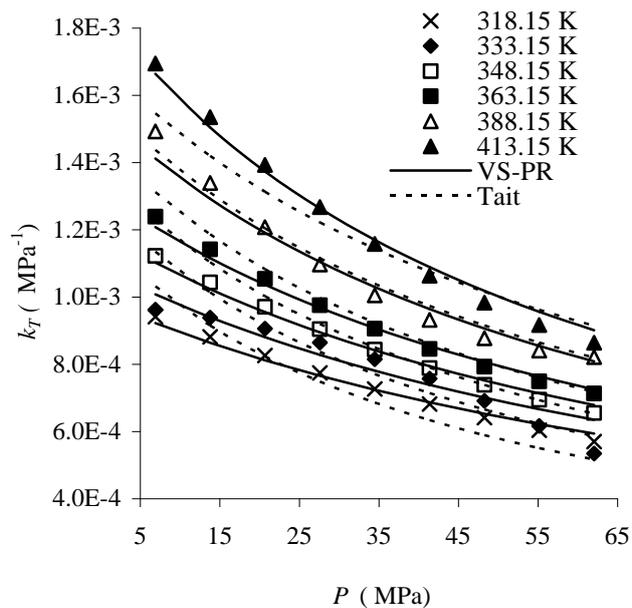


Figura 4.15. Coeficientes de compressibilidade isotérmica experimental (símbolos) e calculada para o n-hexadecano como função da pressão a várias temperaturas.

Para o coeficiente de expansão térmico apresentado nas Figuras 4.16 e 4.17, novamente o modelo de *VS-PR* apresentou melhor desempenho que o modelo de *Tait*, com ótima concordância entre os dados experimentais e os calculados para ciclohexano, e com uma boa concordância para n-hexadecano. Um ponto notável é que ambos os modelos não puderam representar a segunda derivada de α com a temperatura (uma terceira derivada para a massa específica) em algumas pressões.

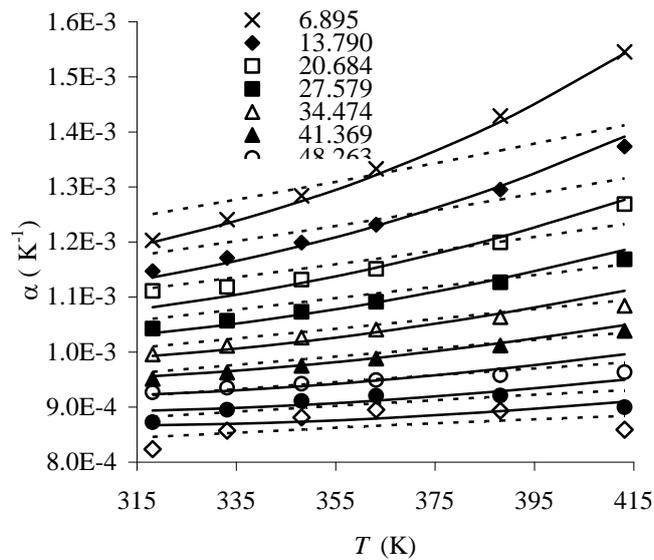


Figura 4.16. Coeficientes de expansão térmico experimental (símbolos) e calculado para o ciclohexano como função da temperatura a várias pressões.

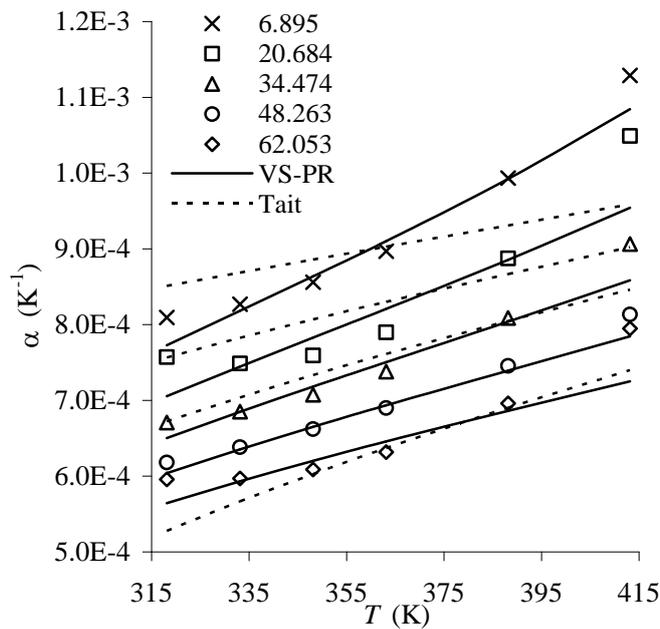


Figura 4.17. Coeficientes de expansão térmico experimental (símbolos) e calculado para o n-hexadecano como função da temperatura a várias pressões.

4.3.3 Modelagem para misturas

O RMSD entre as massas específicas experimentais e as calculadas da mistura ciclohexano + n-hexadecano está apresentado na Tabela 4.8. Os parâmetros de regressão da

mistura estão apresentados na Tabela 4.9 e os parâmetros dos componentes puros estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.8. RMSD entre as massas específicas experimentais e calculadas

Modelo	Parâmetros ^a	RMSD (kg m ⁻³)
<i>Redlich-Kister</i>	10 ^b	0,43
<i>Redlich-Kister 2</i>	1 ^b	0,64
	A = 0 ^b	1,42
<i>VS-PR mix</i>	3	0,98
	k ₁₂ = l ₁₂ = m ₁₂ = 0	11,52
<i>VS-PR mix 2</i>	13	0,69
<i>VS-PR mix 3</i>	1	0,69

^a Números de parâmetros estimados usando os dados da Tabela 4.1.

^b Dados experimentais dos componentes puros estão inseridos nesta aproximação e não levouse em conta o número de parâmetros do modelo

Tabela 4.9. Parâmetros obtidos com o modelo para mistura

Parâmetros	Valor
<i>Redlich-Kister</i>	
a_{00} (m ³ mol ⁻¹)	3,9395 x 10 ⁻⁵
a_{01} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)	-1,9104 x 10 ⁻⁷
a_{02} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻²)	2,3668 x 10 ⁻¹⁰
a_{10} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻¹)	-9,7552 x 10 ⁻⁸
a_{11} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻¹)	2,9336 x 10 ⁻¹⁰
b_{00} (m ³ mol ⁻¹)	9,8637 x 10 ⁻⁵
b_{01} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹)	-5,1222 x 10 ⁻⁷
b_{02} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻²)	6,6162 x 10 ⁻¹⁰
b_{10} (m ³ mol ⁻¹ MPa ⁻¹)	-7,5515 x 10 ⁻⁸
b_{11} (m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ MPa ⁻¹)	2,1621 x 10 ⁻¹⁰
<i>Redlich-Kister 2</i>	
A (m ³ mol ⁻¹)	2,0472 x 10 ⁻⁶
<i>VS-PR mix 3</i>	
A (m ³ mol ⁻¹)	2,0782 x 10 ⁻⁶
<i>VS-PR mix</i>	
k_{ij}	-0,7710
l_{ij}	-0,4439
m_{ij}	-0,3815
<i>VS-PR mix 2</i>	
k_{ij}	-0,3270
l_{ij}	-0,1860
m_{ij}	-0,1420

O desvio da massa específica do modelo de referência (*Redlich-Kister*) é mais alto do que os desvios do modelo de referência de fluidos puros, mas ainda está essencialmente dentro de erro experimental. Podemos observar que usando só um parâmetro (*Redlich-Kister 2*) conduz a um desvio de só 1,5 vezes o desvio da referência, obtida com dez parâmetros do modelo. Na realidade, a consideração de solução ideal (*Redlich-Kister 2* com $A = 0$) conduz a um desvio de só 3,3 vezes a referência, que indica um comportamento próximo a idealidade para essa propriedade.

Porém, o uso de *VS-PR mix* com os três parâmetros iguais a zero conduz a desvio aproximadamente 27 vezes a referência. Estimando os três parâmetros, para todas as composições, diminui o desvio para 2,3 vezes a referência. Realmente, para estas misturas quase ideais, o melhor resultado de *VS-PR* foi o *VS-PR mix 3*, com só um parâmetro de mistura e desvio 1,6 vezes o valor de referência. O mesmo RMSD foi obtido com *VS-PR mix 2* que teve treze parâmetros estimados (embora dez parâmetros sejam para os componentes puros).

Os resultados apresentados são um pouco pior que os dos componentes puros. O uso de só um parâmetro na expansão de *Redlich-Kister*, conduz a uma previsão de simetria do volume de excesso em relação a composição, que parece ser compatível com os dados experimentais.

Nas Figuras 4.18 a 4.20 estão mostradas as comparações entre dados de mistura experimentais e os calculados por *VS-PR mix 2* e *VS-PR mix 3* para o volume de excesso, compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmico como funções da composição. As duas primeiras propriedades são apresentadas numa pressão fixa (um valor intermediário foi escolhido) e a última numa temperatura fixa (também, um valor intermediário foi escolhido).

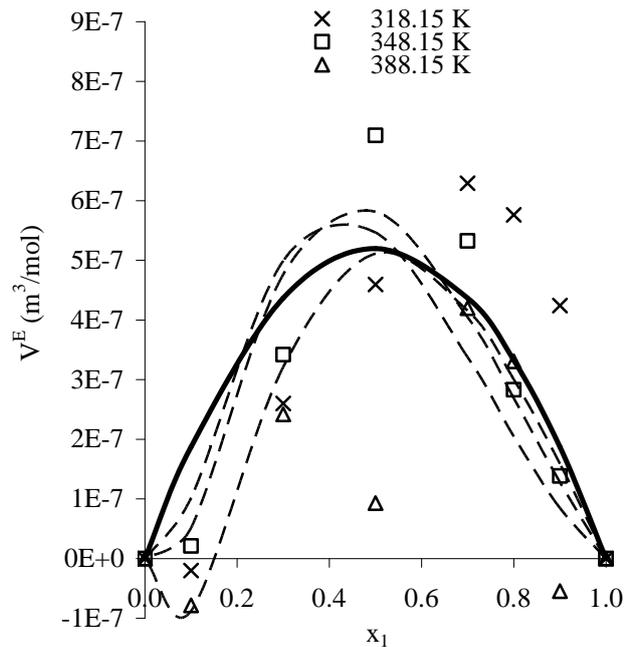


Figura 4.18. Volume de excesso experimental (símbolos) e calculados para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 34,474 MPa e várias temperaturas.

Uma vez que o volume de excesso calculado com o modelo *VS-PR mix 3* é independente da temperatura e da pressão, só uma curva é apresentada para todas as temperaturas observadas. Devido aos baixos valores de V^E , a incerteza experimental conduz a um grande erro relativo para esta propriedade. Como pode ser visto, ambos modelos *VS-PR mix 2* e *VS-PR mix 3* puderam representar a magnitude da propriedade. A baixas concentrações de ciclohexano, *VS-PR mix 2* apresentou V^E diminuindo com o aumento da temperatura, o que não pôde ser confirmado a partir dos dados experimentais na Figura 4.18.

Na Figura 4.19 estão mostrados os dados de k_T como função da composição a 34,474 MPa. Uma diferença significativa entre os desempenhos de *VS-PR mix 2* e *VS-PR mix 3* é que o primeiro modelo apresenta uma maior concavidade nesta função que o segundo modelo, aproximadamente em 0,3 molar em ciclohexano, que é mais evidente nas duas temperaturas mais altas.

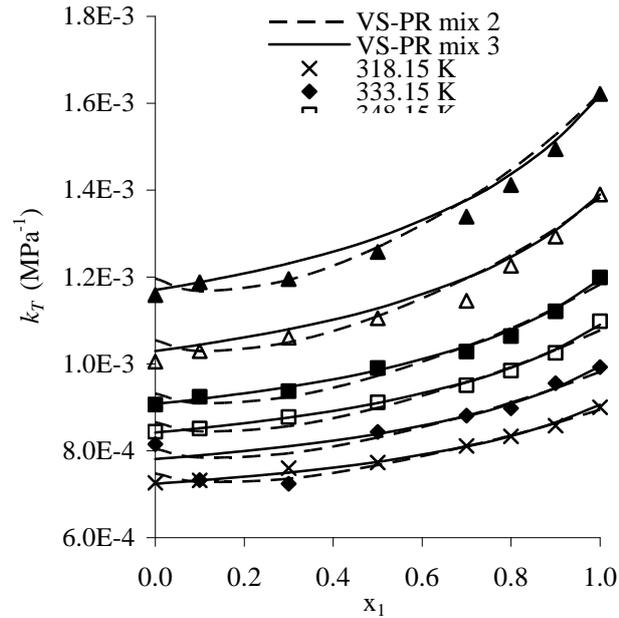


Figura 4.19. Coeficientes de compressibilidade isotérmica para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 34,474 MPa. Em várias temperaturas.

Analogamente, *VS-PR mix 2* apresenta uma maior concavidade que *VS-PR mix 3* na Figura 4.20, aproximadamente em 0,3 molar em ciclohexano que é mais evidente nas menores pressões (13,790 a 41,369 MPa).

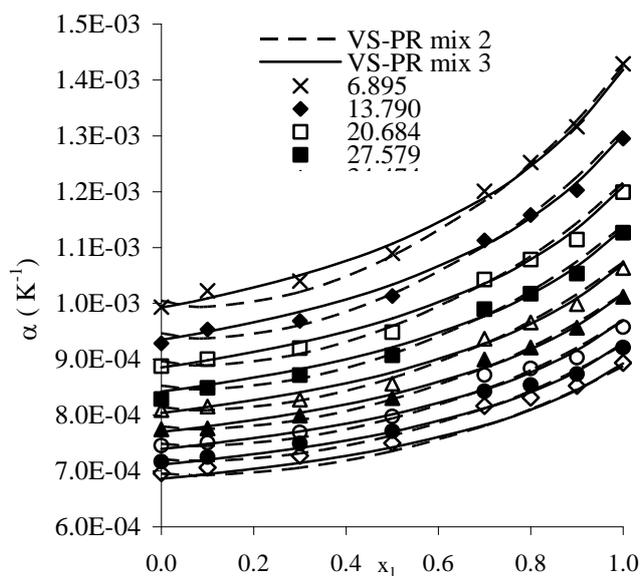


Figura 4.20. Coeficientes de expansão térmica experimental (símbolos) e calculado para mistura ciclohexano / n-hexadecano como função da composição do ciclohexano a 388.15 K e várias pressões.

4.4 Conclusão

As massas específicas do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas, foram medidas numa faixa de temperatura de 318,15 a 413,15 K e pressões até 62,053 MPa. Foram obtidos a compressibilidade isotérmica, a expansão térmica, e o volume molar de excesso a partir dos dados de massa específica experimental. Medidas de massa específica numa faixa extensiva de temperatura melhoraram os dados de expansão térmica. Valores de massa específica deste trabalho foram comparados com valores da literatura para o sistema binário ciclohexano e n-hexadecano e foi observado que os mesmos estavam de acordo dentro da incerteza experimental de $0,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (incluindo o dado do ciclohexano puro).

A equação *VS-PR* correlacionou muito bem a massa específica experimental, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmico quando τ , Π , Ω , a_0^s e a_1^s , são usados como parâmetros ajustáveis do componente puro e k_{12} , l_{12} , e m_{12} são usados como parâmetros ajustáveis dos binários. Esta equação também estimou a magnitude dos volumes de excesso desta mistura próximo da idealidade.

As massas específicas das misturas binárias de ciclohexano e n-hexadecano (incluindo os componentes puros) foram modeladas numa faixa de temperatura de 388,15 a 413,15 K e pressões até 62,053 MPa por EDE clássicas e modelos de correlação, juntamente com as propostas deste trabalho para “soft” co-volume para as EDE de Peng-Robinson e Patel-Teja, e um volume escalonado para o modelo de Peng-Robinson (o *VS-PR*). O modelo de *VS-PR* correlacionou as massas específicas experimentais dos componentes puros com desvios essencialmente dentro de erro experimental, precisando somente de cinco parâmetros ajustáveis. O desempenho do modelo proposto foi superior a aproximações clássicas, por exemplo, modelo de *Tait* e os de translação de volume. Além disso, os coeficientes de expansão térmica e compressibilidade isotérmica também foram muito bem descritos pelo modelo.

Esses resultados mostraram uma ferramenta promissora na correlação precisa de massa específica experimental de fluidos puros comprimidos, com poucos parâmetros (cinco), com resultados melhores que aproximações clássicas. Para misturas próximas das ideais, mais um parâmetro é necessário para uma modelagem mais precisa. Além disso, esforços são necessários se desejar alta precisão nas derivadas da massa específica com respeito à temperatura, pressão e composição, que podem ser feitas facilmente no contexto dessa proposta, por exemplo, propondo outras dependências de temperatura para a função de escalonamento de volume .

Quando dados da mistura são modelados, devido à proximidade da idealidade da mistura, a melhor escolha parece ser calcular as massas específicas dos componentes puros com o modelo *VS-PR* e estimar o parâmetro *A* de Redlich-Kister, que conduz a desvios 1,6 vezes o erro experimental calculado. Uma alternativa com o mesmo desvio, foi o de incluir regras de mistura e de combinação com três parâmetros binários ajustáveis e a re-estimativa dos parâmetros dos componentes puros. As duas alternativas conduziram a uma boa representação de propriedades de mistura, com uma superior à outra em algumas condições. Esta troca no melhor modelo indica que a hipótese da idealidade não é satisfatória para todas as condições estudadas, se é desejada uma alta precisão.

Capítulo 5

Proposta de um dispositivo experimental para atuar em alta pressão e temperatura

5. Proposta de um dispositivo experimental para atuar em alta pressão e temperatura

5.1 Aspectos teóricos

5.1.1 Equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerada como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio (Oliveira et al., 2002).

Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial. Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre os quais pode-se citar os obtidos através do ELV.

A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e onerosa (Christov e Dohrn, 2002). Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas obtidas a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor torna-se um processo necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, dificilmente será uma tarefa considerada dispensável.

5.1.2 Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV em altas temperaturas e pressões

Para alguns processos químicos e operações de separação, informações sobre equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura são de grande importância. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são importantes, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura (Christov e Dohrn, 2002).

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros podendo as aplicações práticas destes resultados experimentais serem feitas de duas maneiras (Yan et al., 1991):

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;

- Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse;

A medida de dados experimentais de ELV a elevadas temperaturas e pressões é importante para desenvolver estudos teóricos termodinâmicos de misturas visto que as previsões do ELV em altas pressões não são desenvolvidas completamente e a existência de poucos dados pode impedir os projetos práticos (Nagahama, 1996).

Existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de ELV em altas pressões, cada um com suas vantagens e desvantagens, onde o que vai prevalecer é o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (Christov e Dohrn, 2002; Dohrn e Brunner, 1995; Raal e Muhlbauer, 1998). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Raal e Muhlbauer (1998), em geral, esses dispositivos podem ser classificados quanto à circulação das fases e quanto à amostragem, sendo apresentadas a seguir essa classificação.

5.1.2.1 Métodos Dinâmicos

São métodos em que correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes. Subdivisões dessa categoria dependem de quais fases estão sendo circuladas na célula: vapor, líquida ou ambas.

5.1.2.1.1 Método de saturação de gás

Nos métodos de saturação de gás, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na célula de equilíbrio. Às vezes, esses métodos são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (Christov e Dohrn, 2002). Para a medida de ELV, uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica é passada através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas. Na Figura 5.1 é apresentada um esquema do aparato experimental.

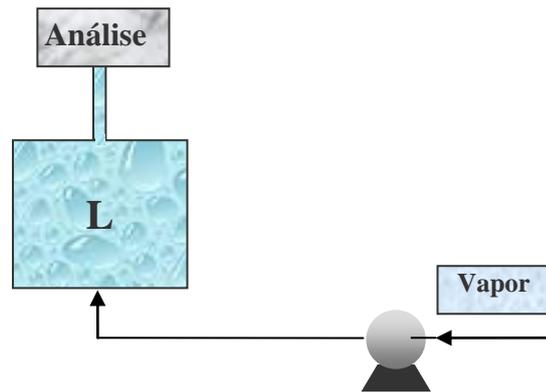


Figura 5.1. Aparato do método de saturação a gás.

5.1.2.1.2 Recirculação das fases

Nesse aparato, a recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio.

O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto qualquer uma das fases ou ambas são re-circuladas. Um esquema ilustrativo desse tipo de aparato pode ser visto na Figura 5.2.

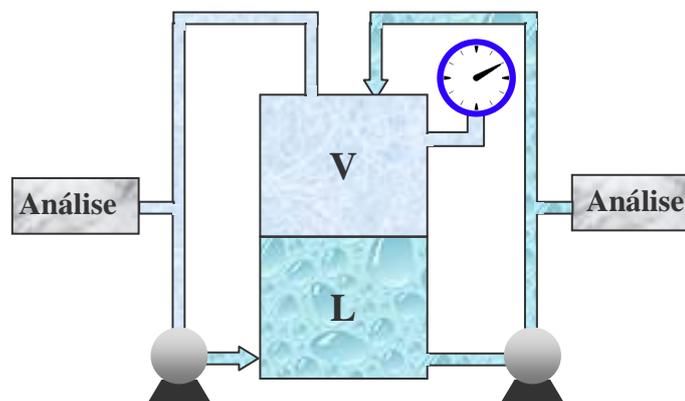


Figura 5.2. Método de recirculação de fases.

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto

crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão tem uma influência forte no comportamento das fases (Nagahama, 1996). Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

5.1.2.1.3 Método de fluxo contínuo

Em um projeto típico de um método de fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (frequentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente combinada passa numa célula de equilíbrio onde ocorre a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas, e analisadas, normalmente depois do experimento e a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor.

Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (Christov e Dohrn, 2002).

Um esquema deste método está ilustrado na Figura 5.3.

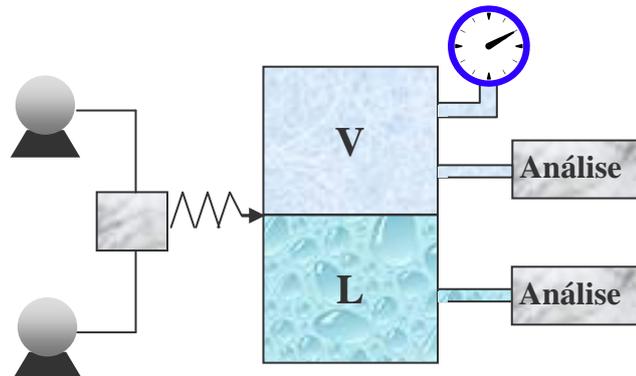


Figura 5.3. Método de fluxo contínuo.

5.1.2.2 Métodos Estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação do sistema. Nesse caso, em geral a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema.

Como exemplo de métodos estáticos, na Figura 5.4 está mostrado um esquema do método. Cada substância é colocada numa célula de volume constante ou variável, e em seguida temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase (Nagahama,

1996). O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado) a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições (Chiavone-Filho, 1988). Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

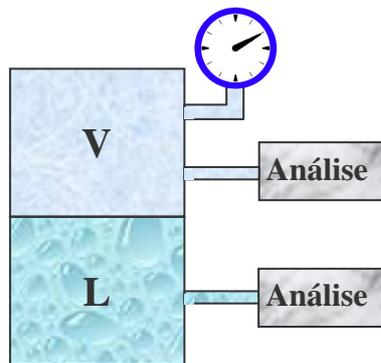


Figura 5.4. Tipo estático.

Como a célula é um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos (mesmo em pequena quantidade) pode causar erros nas medições de pressões. Assim, a desgaseificação completa dos componentes introduzidos na célula torna-se um requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Isto implica também que um procedimento correto para remover gases de líquidos voláteis deve estar disponível (Christov e Dohrn, 2002).

5.1.2.2.1 Métodos Sintéticos

Os métodos sintéticos envolvem a determinação do limite de estabilidade de fases, não havendo amostragem das fases. Nesses tipos de aparato pode-se determinar ponto de bolha e orvalho e outros limite de solubilidade.

Nos métodos sintéticos uma mistura de composição global conhecida é preparada e então observa-se o comportamento de fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Os resultados típicos de experimentos sintéticos são conjuntos de isopletras (limites de fase a composição constante). Na Figura 5.5 está mostrado o dispositivo sintético.

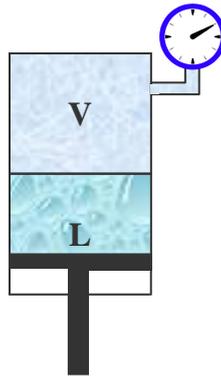


Figura 5.5. Esquema do aparato tipo sintético

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Já que nenhuma amostragem é necessária, o equipamento experimental pode ser bastante simplificado. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido (Christov e Dohrn, 2002).

Para sistemas onde o índice de refração é aproximadamente o mesmo, a observação visual é praticamente impossível. Como uma alternativa, podem ser monitoradas outras propriedades físicas para descobrir transições de fase. Se o volume total de uma célula de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser obtido da mudança abrupta da derivada no gráfico pressão–volume de forma mais acurada do que através de observação visual.

5.1.2.2.2 Métodos analíticos

São métodos que envolvem a determinação da composição de uma ou mais fases em equilíbrio através de amostragem. Este método apresenta algumas vantagens adicionais como a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes mesmo que a amostragem possa aparentar uma complicação para o aparato experimental (Dariva, 2000).

Tentativas foram realizadas com intuito de combinar as características dos métodos dinâmicos e estáticos em uma célula de equilíbrio (Raal e Muhlbauer, 1998).

Um resumo dos métodos pode ser visto na Figura 5.6.

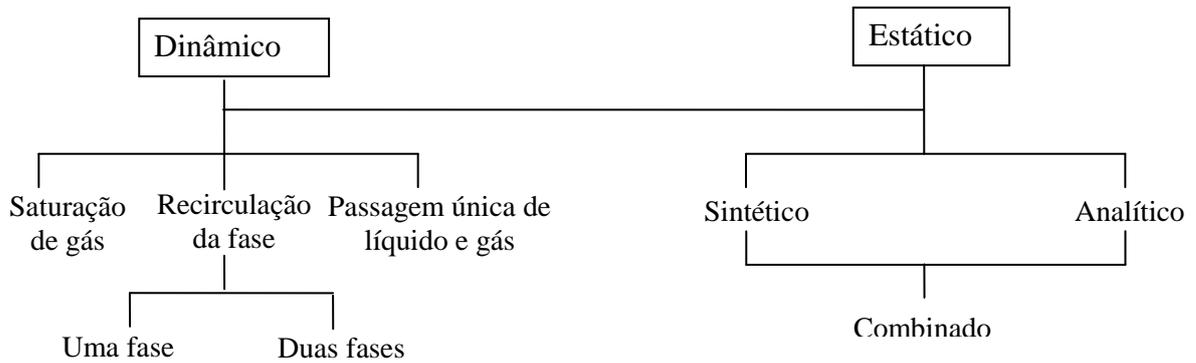


Figura 5.6. Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998).

Pode-se observar que existem diversas maneiras experimentais para a obtenção de dados de ELV em alta pressão. Seus métodos apresentam vantagens e desvantagens e seu uso vai depender da sua aplicabilidade e o do que se deseja obter como resultado.

5.1.3 Componentes do dispositivo experimental

5.1.3.1 Célula de equilíbrio

A célula de equilíbrio é o local em que a fase vapor e fase líquida da mistura entram em equilíbrio. As células de equilíbrio podem ser classificadas como de volume constante ou variável (nesse caso, em geral um pistão é deslocado para variar o volume da célula).

5.1.3.2 Agitação e equilíbrio das fases

Um método para agitar a mistura na célula de equilíbrio é importante para acelerar o equilíbrio. Nos métodos estáticos geralmente usam um agitador interno, considerando que nos métodos dinâmicos a circulação de um ou mais fases fazem este papel. Porém, alguns métodos de recirculação de vapor utilizam um agitador interno adicional.

5.1.3.3 Controle de temperatura

A célula de equilíbrio não deve ser mantida em gradiente térmico pois isso dificulta a real estabilização da amostra bem como as análises da composição das fases podem não ser as

verdadeiras na temperatura desejada. Pequenas variações de temperatura podem causar erros consideráveis nas medidas. Por isso, recomendam-se instalações de sensores para o monitoramento da temperatura.

5.1.3.4 O-rings e selos de vedação

O anel o-ring tem formato anular, geralmente fabricado em diversos tipos de elastômeros em função das condições de operação (temperatura, pressão e fluido), e utilizado para vedação do sistema com o objetivo de impedir a passagem e prevenir perda ou transferência de fluido. Geralmente, as vedações com anéis o-rings são divididas em dois grupos:

Vedações estáticas: não existe movimento relativo entre as superfícies.

Vedações dinâmicas: devem funcionar entre peças cujas superfícies têm movimento relativo entre si, por exemplo, vedações de pistões de cilindros hidráulicos.

Quando o trabalho for realizado em maiores pressões e temperatura, pode ocorrer uma extrusão do o-ring, por isso deve-se verificar o material que foi utilizado na fabricação do anel bem como ter uma atenção redobrada nas características do alojamento do anel, que deve estar isento de qualquer irregularidade (amassamento, riscos, folgas) que possa danificar os anéis de vedação e por fim provocar vazamentos. Para reduzir a folga diametral do lado de baixa pressão da vedação com o-ring utiliza-se “backup” (anel anti-extrusão), feitos de uma borracha de alta dureza. Quando a pressão de trabalho for muito alta, uma melhor vedação será conseguida quando utilizar uma combinação dos dois anéis (o-ring+ backup), onde os anéis backups auxiliam os anéis o-rings promovendo uma melhor vedação.

Diferentes propriedades físicas de cada tipo de elastômero indicam aplicações distintas. Basicamente, estas diferenças decorrem da composição química (base de polímeros) de cada tipo de elastômero, o que permite segmentá-los em sub-classes (famílias). A seguir, são apresentadas as características e aplicações de alguns produtos (<http://www.cade.gov.br/jurisprudencia/arquivosPDF/ParecerSeae-2005-08012-00787-Dow-Dupont.pdf>; <http://www.retenfort.com.br/todos.htm>).

Neoprene - (policloropreno – Família CR): tem como propriedades a resistência ao calor e ao contato com óleo e produtos químicos. É utilizado, principalmente, na fabricação de adesivos para o mercado calçadista e moveleiro e também na fabricação de peças técnicas para o mercado automobilístico, como em correias, capas de junta homocinética, entre outras.

Viton - (fluorelastômero – Família FKM): tem como propriedade excelente resistência ao calor e a produtos químicos, e excelentes propriedades mecânicas, flexibilidade a baixas temperaturas, sendo utilizado principalmente, na fabricação de mangueiras de combustível, retentor de motor e anéis de vedação do sistema de combustível para a indústria automobilística e vedações técnicas para o mercado industrial. Recomenda-se também o uso de Viton para vedações de óleos derivados de petróleo, tricotileno, graxas e fluidos de silicone, ácidos e solventes aromáticos.

A sua identificação normalmente é rapidamente definida através de sua coloração (anilina que é adicionada à matéria-prima) ou odor característicos. Estes fatores foram criados para que na hora de efetuar a troca do reparo de vedação seja evitada a montagem de outros elastômeros não compatíveis com o fluido ou temperatura.

Borracha nitrílica (Buna N ou NBR) - Obtida a partir da polimerização de Butadieno com o Nitril Acrílico. Como no processo original a matéria prima e o catalisador são o Butadieno e Natrium (sódio), as iniciais dos nomes dão origem ao termo BUNA.

Recomenda-se o uso de Buna-N nas vedações em geral, óleos à base de graxa, água, óleo de silicone, lubrificantes à base de éster, fluidos à base de etileno glicol, GLP e gasolina.

Silicone - Fabricado a partir do silício, oxigênio, hidrogênio e carbono, suporta altas temperaturas, mas são pobres em tensão de alongamento, resistência à abrasão e ruptura, tendo seu uso muito limitado em sistemas dinâmicos. Sua principal característica é manter suas propriedades mesmo quando utilizados como vedadores em baixas ou altas temperaturas.

Recomenda-se o uso do silicone para isolamento elétrico, resistente a ácidos diluídos, ozona, óleos e aderência a metais.

Nordel (etileno propileno dieno – Família EPDM): Por sua baixa resistência a alguns fluidos, tem aplicabilidade restrita. Adaptável a altas temperaturas, é utilizado em vedações estáticas e dinâmicas; principalmente, no segmento automobilístico (fabricação de mangueiras de radiador e guarnições para automóveis e utilitários).

Kalrez (perfluorelastômero – Família FFKM): Tem como principal propriedade a resistência a produtos químicos (maior do que qualquer outro elastômero) e por apresentar uma boa

estabilidade térmica. Até mesmo depois de uma longa exposição em temperaturas até 600,15 K, o Kalrez retém sua elasticidade e propriedades de recuperação melhor que outro elastômeros. É utilizado como vedação de alto desempenho em manutenção industrial para indústria química e petroquímica.

Como podemos observar, de forma geral, as características de cada família de elastômeros definem a sua empregabilidade. Além do mais, com algumas exceções, técnicas e equipamentos específicos são requeridos para a fabricação de cada família de elastômeros, não sendo possível a fabricação de um elastômero X num equipamento destinado a fabricar o elastômero Y. Além das características deve-se observar os custos de cada elastômero.

Na Tabela 5.2 são apresentados a resistência química de alguns elastômeros e limite de temperatura de utilização.

Tabela 5.1. Tabela de resistência química (www.malavazi.com.br/oringaprest.htm).

Polímero	Composição	Temperaturas de utilização °C	Dureza "Shore" A	Água	Vapor	Fluidos Hidráulicos não-inflamáveis (à base de ésteres)	graxos Óleo Mineralis	Ceras Óleo animais e vegetais	Ozônio	Resistência											
										Hidrocarbonetos			Alcoólis	Cetonas	Ésteres	Ácidos diluídos	Ácidos Concentrados	Alcalis diluídos	Alcalis concentrados	Soluções Salinas	
										Alifáticos	Aromáticos	Halogemados									
Pertunan N	Copolímero butadieno-acrílico-nitrílico	-30 a +120	40 a 95	O	B	-	O	O	B	O	O	-	O	-	-	-	B	-	-	O	
Neoprene	Polímero de cloro-butadieno	-40 a +150	40 a 95	O	O	-	B	B	O	B	-	-	O	-	-	-	O	O	O	O	
Viton	Copolímero de fluoreto de vinilideno e de hexa fluoropropileno	-25 a +205	60 a 95	O	B	B	O	O	O	O	O	B	B	-	-	-	O	B	-	O	
Borracha EPDM	Etileno-propileno	-50 a +150	50 a 95	O	O	B	-	-	O	-	-	-	O	B	B	B	O	O	O	O	
Borracha de fluor-silicone	Políglicosiloxano fluorado	-50 a +230	40 a 80	B	B	B	O	O	O	O	O	B	O	-	-	B	B	O	B	O	
TEFLON maciço T		+150		-	-	O			O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Kalrez 4079 3018 1050 LF 2035 2037	Perfluorelastômero	-58 a +316 +288 +288 +220 +220	65 a 95	O	B	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Chemraz 505 515 525	Perfluorelastômero	-07 a +232 -07 a +232 -07 a +232 -07 a +232		O	O	O	O	O	B	O	O	O	O	O	O	B	B	O	O	O	

em que : B: Bom; O : Ótimo; - : não recomendado

Algumas considerações sobre Silicone e sobre Viton referente à Tabela 5.1 são importantes:

Silicone - Para trabalhos dinâmicos, podem suportar até 643,15 K em curto espaço de tempo.

Viton – Para vedações estáticas podem suportar até 589,15 K em curto espaço de tempo.

5.1.3.5 Indicadores de pressão e temperatura

Para medidas de temperatura podem ser utilizados termopares, termômetros de resistência de platina (Pt-100), termistores e termômetros de quartzo. A utilização de cada tipo vai depender da temperatura que se deseja medir. Para experimentos entre 0 e 373,15 K o Pt-100 é bastante utilizado. Para temperaturas maiores de 423 K, termopares tipo J, K entre outros podem ser utilizados. Para medir a pressão pode ser utilizados manômetros e transdutores de pressão.

5.1.3.6 Válvulas (Cardoso, 2005)

Esses dispositivos são destinados a estabelecer, controlar e interromper o fluxo. Existe uma grande variedade de tipos de válvulas, cuja escolha depende não apenas da natureza da operação a realizar, mas também das propriedades físico-químicas do fluido considerado, da pressão e temperatura em se irá trabalhar, além da forma de acionamento pretendida. Basicamente as válvulas classificam-se em:

Válvulas de Bloqueio: São válvulas que se destinam primordialmente a estabelecer ou interromper o fluxo (bloqueio on/off), isto é, só devem funcionar completamente abertas ou completamente fechadas. Essas válvulas são de uso geral, de fechamento rápido, muito usadas para ar comprimido, vácuo, vapor, gases e líquidos. Os tipos mais comuns são as válvulas de gaveta e as válvulas de esfera.

Válvulas de Regulagem: São utilizadas especificamente para controlar o fluxo, podendo por isso trabalhar em qualquer posição de fechamento, inclusive como uma válvula de bloqueio. Os tipos mais comuns são:

- Válvulas globo: São válvulas de grande robustez. Possuem uma haste parcialmente rosqueada em cuja extremidade, oposta ao volante de manobra, existe um alargamento, tampão ou disco para controlar a passagem do fluido por um orifício.

- Válvulas agulha: As válvulas globo, quando possuem a extremidade da haste com formato afilado, chamam-se válvulas de agulha e se prestam a uma regulagem fina de fluxo de fluidos.

Válvulas de retenção (*check-valve*): São válvulas que permitem o fluxo em um só sentido e sua função básica é impedir o contra-fluxo. Geralmente, são utilizadas após bombas para evitar o retorno do líquido bombeado e após purgadores para impedir o alagamento ou contaminação de equipamentos.

Válvulas de segurança e de alívio: São válvulas de controle da pressão de montante e empregadas para diminuir o efeito do golpe de aríete (variação brusca de pressão, acima ou abaixo do valor estabelecido). Quando a pressão no interior da tubulação ultrapassa um valor compatível com a resistência de uma mola calibrada para uma certa ajustagem, ela se abre automaticamente, permitindo a saída do fluido. São empregadas em sistemas que corram risco de colapso por excesso de pressão em determinadas ocasiões anormais de serviço, em refinarias, indústrias químicas e petroquímicas e processos industriais em geral.

No caso de líquidos, essas válvulas são chamadas de *válvulas de alívio* e abrem na proporção em que aumenta a pressão. Para ar, outros gases e vapor são mais conhecidas como *válvulas de segurança* e estas abrem total e rapidamente. Embora haja esta distinção de nomenclatura, podem ser ajustadas para uma ou outra função dependendo da sua aplicação.

Válvulas de contrapressão (Back-Pressure valves): São operadas automaticamente quando a pressão atinge certos valores, sendo esse controle mecânico ou eletrônico. No caso mecânico, elas são mantidas fechadas através de uma mola e abrem quando a pressão interna excede a pressão exercida pela mola.

5.2 Dispositivo experimental Estático/Analítico com volume variável para alta temperatura e pressão

Vários processos são destinados a quebrar as moléculas de óleo pesado em moléculas de interesse industrial sendo isso realizado em temperaturas elevada. Para tal, é importante se dispor de dados de equilíbrio de fases em altas temperaturas e pressões. Objetivando uma contribuição para o parque nacional de refino como uma possibilidade tecnológica de processamento de óleo pesado, foi desenvolvida uma proposta de um aparato experimental

para aumentar a possibilidade de viabilização do processamento dessas frações pesadas em alta temperatura. A seguir, uma descrição dos componentes que compõem o aparato:

5.2.1 Descrição do dispositivo experimental

Dependendo de como a amostra for pressurizada, duas propostas são apresentadas. No tipo I, se utiliza uma bomba para pressurizar um fluido, e esse fluido irá deslocar o pistão e pressurizar o sistema a ser estudado. No tipo II, a amostra é pressurizada por um sistema propulsor/haste/pistão.

5.2.1.1 Sistema tipo I

Na Figura 5.7 está apresentado o esquema do aparato experimental tipo I, que se constitui basicamente dos itens (com suas respectivas funções) a seguir:

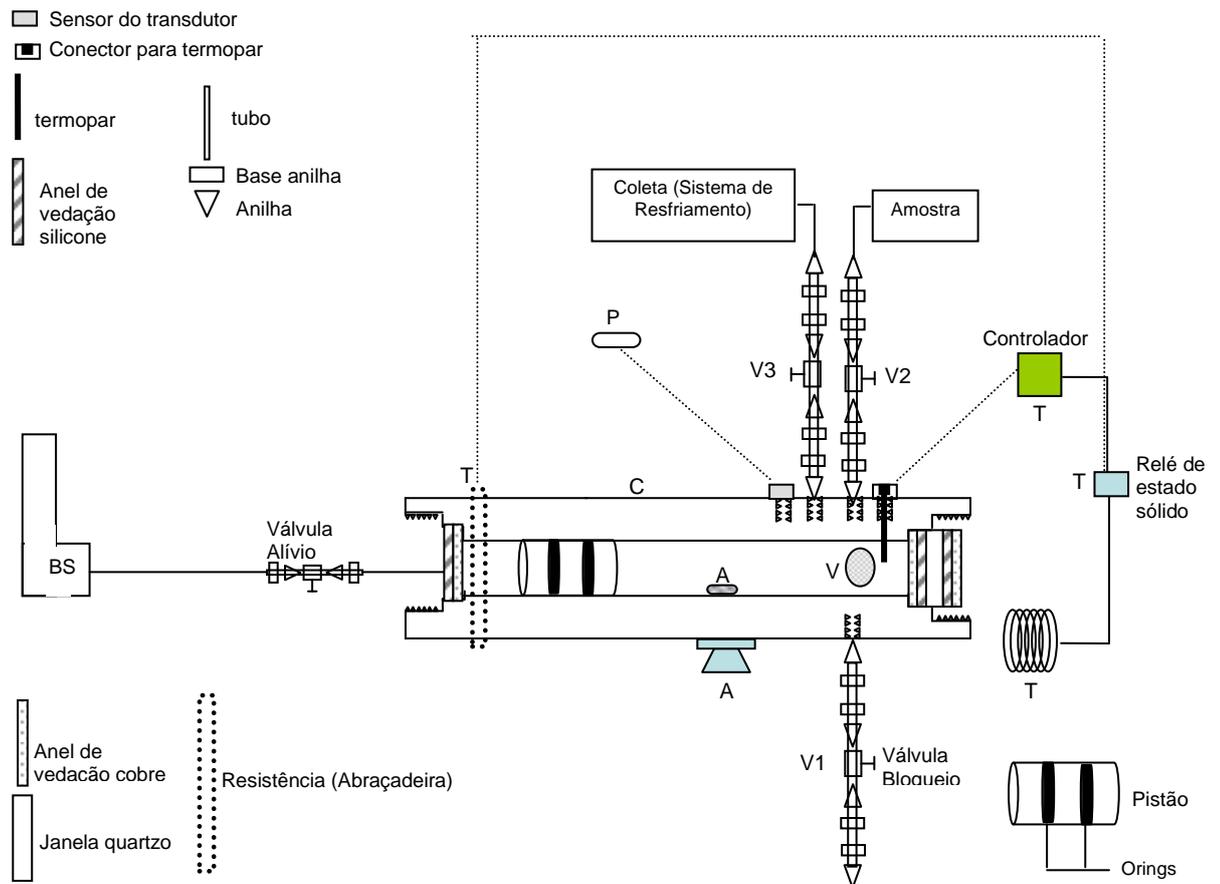


Figura 5.7. Proposta do aparato experimental tipo I.

Célula de equilíbrio de volume variável (C) - Confeccionada em aço inox 316L, possuindo um diâmetro interno de 40mm e comprimento de 24 cm, com capacidade volumétrica máxima de 300 cm³ e dotada de um pistão para o controle do volume, e conseqüentemente, da pressão interna da célula. O pistão confeccionado em aço inox 316L, possui 2 orings de kalrez para perfeita vedação em alta temperatura e pressão. Possui 6 entradas (incluindo as tampas) sendo: uma para a amostragem, duas para monitoramento de propriedades (temperatura e pressão), uma para introdução da amostra, uma entrada para a linha externa da bomba de alta pressão tipo seringa e uma para purga.

Visores (V) – A célula possui 2 janelas de quartzo, uma lateral e uma frontal para permitir a visualização da transição de fase no interior da célula de equilíbrio. Para montagem dos visores na célula, faz-se necessário a utilização de anéis de vedação. Os anéis utilizados foram de silicone e cobre pois estes são indicados para temperaturas elevadas (aproximadamente 593,15 K), visto que os anéis podem se deformar e causar vazamentos no sistema além da possibilidade de trincar as janelas quando trabalhar em altas temperaturas, colocando em risco a funcionalidade do equipamento. Para temperaturas menores, recomenda-se que os anéis sejam substituídos por teflon e/ou delrin. Toda a discussão é válida tanto para o visor frontal quanto o lateral.

Bomba de alta pressão (BS) – Para medidas de equilíbrio de fases é desejável uma bomba que permita controlar a etapa de pressurização e despressurização. Para ganhar flexibilidade no equipamento, adotou-se uma bomba do tipo seringa (ISCO, modelo 260D) que possui internamente um cilindro que permite que o fluido seja deslocado do reservatório promovendo a pressurização e despressurização do sistema além de permitir a quantificação do volume de fluido que foi deslocada.

O volume do cilindro da bomba é de 266 mL e pode operar numa faixa de pressão de 0 a 51 MPa com fluxos de 0,001 a 107 mL /min e pode trabalhar em temperatura na faixa de 253,15 a 473,15 K visto que a mesma possui uma jaqueta para resfriamento e aquecimento.

Sistema de agitação (A) – Uma barra magnética revestida de vidro dentro da célula agilizará o alcance do equilíbrio sendo acionado por um agitador magnético (Fisatom – modelo 754) que se encontra logo abaixo da célula.

Fonte de luz (FL) – Uma fonte de feixe de luz branca inserida pelo visor lateral auxiliará na visualização da transição de fase no interior da célula.

Monitoramento da pressão (P) – Para a medição da pressão do sistema será utilizado um transdutor de pressão (Gefran, modelo ME1) para extrusão, com pressão de trabalho de até 35 MPa, precisão de 1% do fundo de escala. Esse tipo de transdutor permite que só o sensor seja acoplado na parte de temperatura mais elevada, sendo os componentes eletrônicos mantidos em menores temperaturas devido a um cabo de extensão.

Válvulas métricas: Este tipo de válvula tanto pode operar como válvula on-off (bloqueio) como de regulagem do fluxo de fluido através dela (permite abertura gradual). Optou-se por válvulas agulhas em aço inox 316, modelos 10v4071-gy e 10v4072-gy da AutoClave Engineering . Essas válvulas serão utilizadas na alimentação (V2), na amostragem (V3) e na purga do sistema (V1).

Válvula alívio – Esta válvula é colocada por questão de segurança e é de grande importância quando se trabalha em alta pressão. Caso a pressão do sistema aumente demasiadamente por qualquer motivo, essa válvula abrirá automaticamente e após a redução da pressão, a válvula fecha-se mecanicamente. Optou-se pela válvula alívio da HIP, modelo 10RV em aço inox com vedação kalrez para alta temperatura.

Sistema de controle de temperatura (T) – Para o monitoramento da temperatura um sensor de temperatura PT100 é inserido diretamente no interior da célula, com a leitura da temperatura feita por um indicador de temperatura. O controle de temperatura é feito através de um controlador digital microprocessado (Gefran, modelo 600), acoplado a um relé de estado sólido (chave estática modelo GTS, tipo de controle on-off/zero-crossing) e a uma resistência elétrica.

5.2.1.2 Sistema tipo II

Na Figura 5.8 está apresentado o esquema do aparato experimental tipo II.

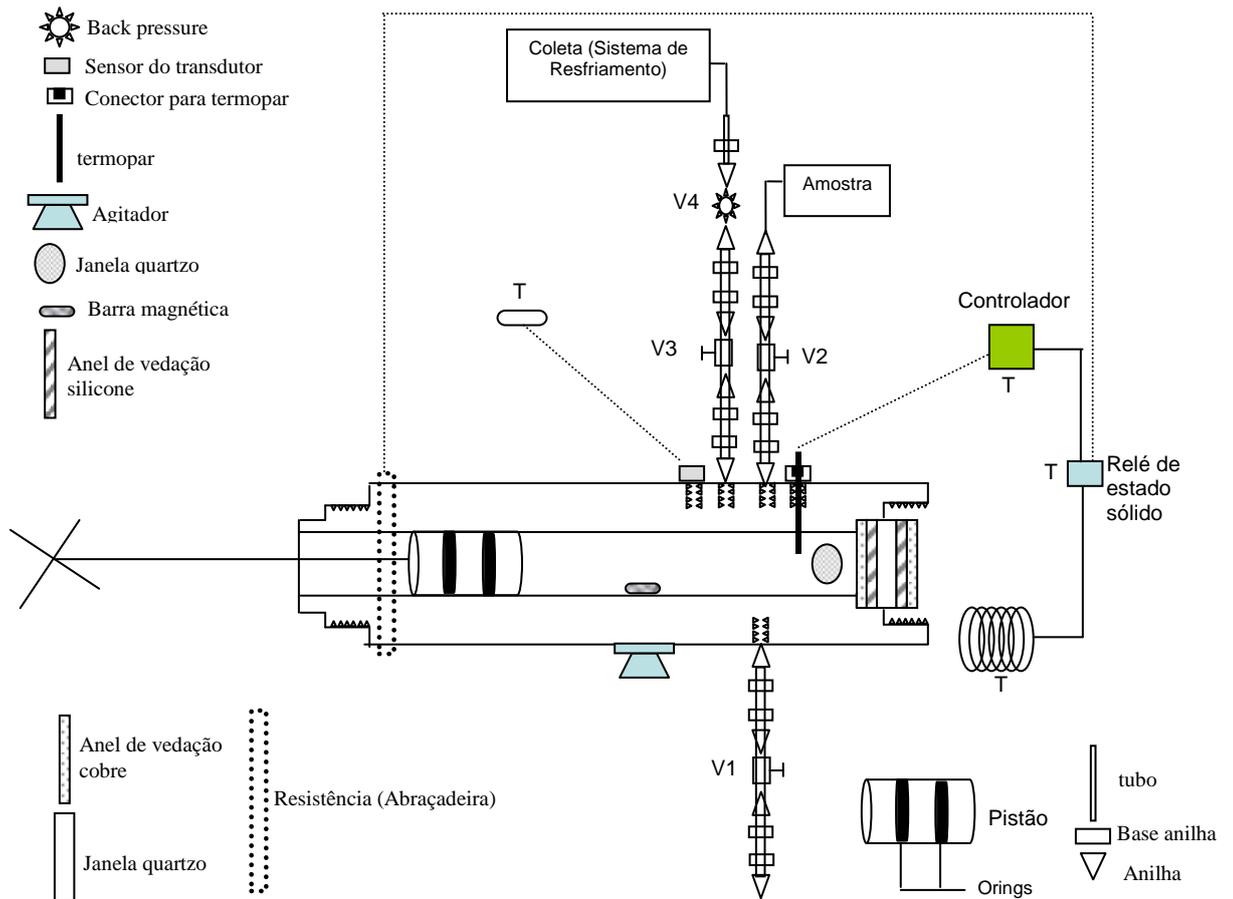


Figura 5.8. Proposta do aparato experimental tipo II.

Os itens que compõem o aparato tipo II são, quase que na sua totalidade, os itens do tipo I, sendo a principal diferença entre eles no que diz respeito a pressurização e forma da amostragem. A pressurização da amostra no tipo II é realizada manualmente através de uma haste acoplada ao pistão.

Para a realização da amostragem têm-se diferentes configurações possíveis. Caso haja uma malha de controle de pressão que permita manter a pressão constante, a amostragem pode ser realizada através de válvulas do tipo agulha. Se não houver uma malha de controle de pressão utiliza-se uma válvula “back pressure”. Informa-se ao sistema pressurizador para realizar o deslocamento do pistão porém, a pressão não vai aumentar pois a back pressure (anteriormente configurada na pressão de trabalho) vai abrir e dar passagem ao fluido para que a pressão se mantenha constante, assim coleta-se amostras nas condições desejadas.

5.2.2 Aquisição dos materiais

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 estão apresentados os custos dos equipamentos necessários para viabilização das propostas citadas nesta tese. Os valores listados são o resultado de uma vasta pesquisa de preço para aquisição dos equipamentos visando desenvolver dispositivos para medição de equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura de baixo custo e também de fácil manutenção, visto que células comerciais (células PVT) além de caras, acarretam uma maior dificuldade na sua manutenção por não serem fabricadas no país.

O confeccionamento da célula de equilíbrio bem como a montagem do dispositivo sendo realizada no país reduz custos (não sendo necessária a importação – ganho em tempo e dinheiro) e facilita a manutenção do equipamento.

Tabela 5.2. Custo dos equipamentos do sistema tipo I

Descrição	Preço total (R\$)
Transdutor de pressão	3.333,00
Termopar PT 100	98,00
Anilha / base anilha	66,00
Oring Kalrez	856,00
Anéis de vedação de cobre frontal	59,40
Anéis de vedação de cobre lateral	48,60
Anéis de vedação de cobre fundo	59,40
Anéis de vedação silicone frontal	40,00
Anéis de vedação silicone fundo	40,00
Anéis de vedação silicone lateral	38,00
Válvulas 2 vias agulha	2.055,00
Válvula alívio	5.000,00
Tubulações ¼"	888,00
Adaptadores macho	1.176,00
Janelas quartzo/Célula	5.000,00
Bomba seringa	42.000,00
Agitador magnético	1023,00
Braçadeira	350,00
Controlador de temperatura	461,00
Relé de estado sólido	446,63

Tabela 5.3. Custo dos equipamentos do sistema tipo II.

Descrição	Preço total (R\$)
Transdutor de pressão	3.303,00
Termopar PT 100	98,00
Anilha / base anilha	66,00

Oring Silicone	29,50
Anéis de vedação de cobre frontal	59,40
Anéis de vedação de cobre lateral	48,60
Anéis de vedação de cobre fundo	59,40
Anéis de vedação silicone frontal	40,00
Anéis de vedação silicone fundo	40,00
Anéis de vedação silicone lateral	38,00
Conexão macho em aço inox	220,5
Válv. 2 vias agulha (para bloqueio)	2.055,00
Válvula Back pressure	3.815,00
Tubulações ¼"	888,00
Adaptadores macho	1.176,00
Janelas quartzo/Célula	5.000,00
Agitador magnético	1.023,00
Resistência elétrica	350,00
Braçadeira coleira	350,00
Controlador de temperatura	500,00
Relé de estado sólido	446,63
Cortador tubo	443,00

5.3 Metodologia experimental proposta

5.3.1 Sistema tipo I

5.3.1.1 Procedimento limpeza da célula

Para a realização da limpeza da célula, verificar se o pistão está próximo à janela frontal de quartzo. Caso contrário, trazer o pistão para próximo da janela. Em seguida, abrir a válvula V_1 para coletar o restante da amostra que por ventura tenha ficado na célula, via gravidade.

Com a válvula V_2 aberta, introduzir o solvente de limpeza e coletá-lo pela válvula V_1 .

5.3.1.2 Introdução da amostra na célula

Após a limpeza da célula, fazer vácuo para evaporar qualquer resíduo de solvente que tenha ficado da célula.

Introduzir ar comprimido para recuar o pistão para a base da célula.

Abrir a válvula V_2 e introduzir um pouco de solvente para saturar o meio. Fazer vácuo com uma bomba de vácuo para evaporar o solvente.

Colocar a amostra pela válvula V_2 .

Acionar a bomba no modo vazão constante (baixa) para retirada de vapor e garantir que todo o sistema esteja preenchido com a amostra.

Fechar a válvula V_2 .

5.3.1.3 Pressurização da amostra

Após a amostra ter sido introduzida na célula, ligar a agitação para homogeneização do meio. Em seguida, ligar a bomba no modo de pressão constante na pressão de trabalho. Aquecer o sistema na temperatura desejada - com o aumento de temperatura a pressão também pode aumentar porém, como a bomba está atuando no modo de pressão constante, a mesma vai recuando para manter a pressão de trabalho.

Depois de alcançada a temperatura desejada esperar o regime estabelecido. Quando chegar na pressão e temperatura de trabalho, deixar por alguns minutos para que se atinja o equilíbrio.

5.3.1.4 Amostragem

Após o equilíbrio ter sido atingido, abrir a válvula V_3 lentamente para coletar amostra da fase vapor suficiente para análise. Observando sempre a pressão do sistema e da bomba para perturbar o mínimo possível o sistema. Coletar toda a fase vapor e em seguida coletar o máximo da fase líquida (observar pela janela e parar o experimento quando o pistão se aproximar da janela de quartzo).

Após a realização da amostragem, recuar a bomba para diminuir a pressão e desligar o aquecimento.

5.3.2 Sistema tipo II

Antes de iniciar o procedimento experimental, determinar aproximadamente as condições de temperatura e pressão onde a amostra pode apresentar mais de uma fase.

5.3.2.1 Procedimento limpeza da célula

Idem ao item 5.3.1.1

5.3.2.2 Procedimento para checagem da “Back Pressure”

Fechar completamente a válvula V_4 e introduzir ar comprimido pela válvula V_2 para acertar a pressão com a manopla e ajustar válvula V_4 para abrir nessa pressão.

5.3.2.3 Introdução da amostra na célula

Verificar se todas as válvulas estão fechadas.

Posicionar o pistão próximo a janela girando a manopla.

Abrir a válvula V_2 e introduzir um pouco de solvente para saturar o meio. Fazer vácuo girando a manopla para evaporar o solvente.

Voltar o pistão para próxima da janela.

Colocar a amostra num becker e introduzir a ponta do tubo da amostra dentro do becker.

Girar a manopla aumentando o volume da célula para trazer a amostra para dentro da célula.

Diminuir o volume através da manopla por essa mesma tubulação para garantir que todo o sistema esteja preenchido com a amostra.

Fechar a válvula V_2 .

5.3.2.4 Pressurização

Ligar o agitador magnético.

Fechar a válvula V_3 .

Aquecer o sistema a temperatura desejada. Verificar a pressão e, caso a pressão ultrapasse a pressão desejada, girar a manopla para aumentar o volume da célula e diminuir a pressão.

Depois de alcançada a temperatura desejada esperar o regime estabelecido.

Abrir a válvula V_3 e girar a manopla para acertar a pressão visto que com a abertura da válvula V_3 a pressão diminuirá um pouco.

5.3.2.5 Verificação do aparecimento das fases

Após a pressão e temperatura estar em equilíbrio, verificar pela janela de quartzo quantas fases estão presentes no sistema.

5.3.2.6 Amostragem

Pressurizar o sistema girando a manopla para aumentar e ultrapassar a pressão da “back pressure” fazendo com isso que a válvula V_4 abra e se faça a coleta da amostra. Girar continuamente a manopla para ficar coletando amostra da fase vapor suficiente para análise. Coletar toda a fase vapor e em seguida coletar o máximo da fase líquida (observar pela janela e parar o experimento quando o pistão se aproximar da janela de quartzo).

5.3.2.7 Finalização

Após a realização da amostragem, girar a manopla para diminuir a pressão. Desligar o aquecimento.

5.4 Considerações finais

Após análise das diversas metodologias experimentais aplicadas ao estudo de equilíbrio de fases, viu-se que elas são complementares, pois cada método tem suas vantagens e desvantagens, sendo mais eficazes para determinados tipos de aplicação.

Apesar de existirem várias metodologias experimentais para estudos de equilíbrio de fases em altas pressões, as propostas desta tese apresentam um diferencial que é a atuação em altas temperaturas e com maneiras diferentes de pressurização e coleta de amostras. Assim, o desenvolvimento do dispositivo e da metodologia experimental tornou-se um desafio importante para o grupo de pesquisa onde esta tese está inserida.

O grupo apesar de ter experiência em equipamentos em alta pressão, esse conhecimento referia-se a extratores. O professor Osvaldo Chiavone-Filho orientou uma tese de doutorado intitulada “Projeto, construção e utilização de um dispositivo de extração com fluido pressurizado, aplicado à produtos naturais” e co-orientou uma dissertação de mestrado intitulada “Influência de fatores agronômicos na solubilidade, na atividade antioxidante e rendimento do óleo essencial de Alecrim pimenta (*Lippia sidoides* Cham.) em CO_2 pressurizado”, além de ter uma vasta experiência em equilíbrio de fases em baixa pressão, tanto teórico quanto em montagem experimental. O professor Márcio Paredes co-orientou a uma dissertação de mestrado intitulada “Avaliação de metodologias experimentais para a determinação do coeficiente de difusão efetivo em fluidos supercríticos“, além de vir também trabalhando com determinação experimental de equilíbrio de fases em baixas pressões.

Buscou-se assim, ampliar o conhecimento do grupo no que diz respeito a metodologias experimentais em alta pressão atuando tanto em extratores quanto em dispositivos para medição de ELV, além de atuar em uma faixa maior de temperatura.

Um fator essencial que não pode ser deixado de levar em consideração é o fator custo. Antes de decidir que tipo de metodologia experimental deve ser aplicado, deve-se ter em mente que tipo de informação está se buscando e que tipo de sistema deseja-se estudar. Quanto mais sofisticado for o aparato, maior será o custo.

Os recursos necessários para a compra dos equipamentos foram obtidos através do projeto de pesquisa Cnpq/CTPETRO aprovado em torno de R\$ 190.000,00.

Capítulo 6

Conclusão geral

6. Conclusão geral

Diante do problema tecnológico de processamento de frações pesadas de petróleo, este trabalho visou contribuir de maneira científica com uma proposta de caracterização de frações de petróleo e para que essa caracterização possa ser usada na modelagem do equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura. A conclusão geral da tese é dividida em três grupos.

Em relação a caracterização de frações de petróleo podemos concluir que:

- Dados experimentais de propriedades físico-químicas como massa específica, viscosidade e índice de refração a baixa pressão dos componentes puros e misturas binárias de hidrocarbonetos n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano, e benzeno + n-hexadecano foram obtidos, nas temperaturas de 288,75 a 310,95 K (dependendo da propriedade medida) e com boa acurácia para todas as propriedades físico-químicas.
- O problema da caracterização de frações de petróleo foi simplificado e substituído pelo problema do estudo de propriedades termofísicas de misturas sintéticas binária n-heptano + n-hexadecano, ciclohexano + n-hexadecano e benzeno + n-hexadecano, representando um corte de destilado mediano parafínico + solventes parafínicos, naftênicos e aromáticos tendo sido realizado um estudo experimental e teórico.
- Correlações da literatura para a massa molar, relação carbono-hidrogênio, e fração molar parafínica, naftênica, e aromática na mistura foram comparadas com o experimental. Geralmente, boas representações foram obtidas para as duas primeiras propriedades, enquanto representações razoáveis foram encontradas para composição pna.
- Uma metodologia para a modelagem pna das misturas citadas acima, consistindo de lumps de ciclohexano, benzeno e um n-alceno de nc carbonos, em que propriedades de mistura foram calculadas a partir de teorias de solução ideal para a massa específica, densidade e índice de refração foi proposta e os resultados encontrados apresentaram-se promissores para a caracterização termofísica.
- Um estudo avaliando o efeito da temperatura e da pressão nas regras de misturas para a predição de viscosidade e massa específica de sistemas representativos de frações de petróleo foi realizado. A hipótese de solução ideal permitiu que resultados muito bons fossem obtidos para a predição da massa específica da mistura em todas as condições utilizadas. Para a viscosidade, os melhores resultados foram obtidos considerando a solução ideal segundo a teoria de Eyring.

Em relação a modelagem da massa específica em alta pressão concluímos que:

- Foram medidas as massas específicas do ciclohexano, n-hexadecano e suas misturas, numa faixa de temperatura de 318,15 a 413,15 K e pressões até 62,053 MPa.
- A partir dos dados de massa específica experimentais foram obtidos a compressibilidade isotérmica, a expansão térmica, e o volume molar de excesso.
- A obtenção de dados de massa específica numa faixa extensiva de temperatura permitiu uma ampliação da faixa de validade da expansão térmica, em relação aos resultados anteriores da literatura.
- Foi proposto um modelo de massa específica para líquidos comprimidos baseado em uma função de escalonamento da EDE Peng-Robinson. A proposta da modelagem correlacionou muito bem a massa específica experimental, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmico, além de estimar a magnitude dos volumes de excesso próximos da idealidade da mistura binária ciclohexano + n-hexadecano.
- Uma modelagem para a massa específica utilizando EDE clássicas e modelos de correlação juntamente com as propostas deste trabalho foi realizada. O desempenho do modelo proposto foi superior a aproximações clássicas mostrando-se uma ferramenta promissora na modelagem de massa específica experimental de fluidos puros comprimidos.

Por fim, no que diz respeito a proposta de um dispositivo para atuar em altas pressões e temperaturas concluímos que:

- Estudos a alta temperatura dificultam a construção dos dispositivos experimentais devido a dificuldade em encontrar equipamentos/peças no mercado.
- Uma proposta de um aparato experimental para operar em uma ampla faixa de temperatura e pressão para estudos de equilíbrio de fases foi desenvolvida.
- Capacitar nacionalmente recursos humanos na construção de células de equilíbrio em altas pressões e, principalmente em altas temperaturas, foi um grande desafio para grupo. Esse resultado é importante em termos estratégicos para o país visto que confeccionar nacionalmente células de equilíbrio a alta pressão e temperatura permite a redução de custo e facilita a manutenção do equipamento.

A proposta na caracterização de frações de petróleo permite uma flexibilidade no modelo tanto no número de informações dos parâmetros de entrada quanto na saída.

As análises nas propriedades em excesso podem ser utilizadas como informações adicionais na caracterização.

Referências bibliográficas

AALTO, M.; KESKINEN, K. I.; AITTAMAA, J.; LIUKKONEN, S. An improved correlation for compressed liquid densities of hydrocarbons. Part 1: Pure compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 114, p. 1–19, (1996).

AMORIM, J. A.; CHIAVONE-FILHO, O.; RAJAGOPAL, K.; PAREDES, M. L. L. Proceeding of the 3rd Brazilian Congress on R&D in Petroleum and Gas. Salvador, Bahia, Brazil. 2005.

ANGELOS, C. P.; BHAGWAT, S. V.; MATTHEWS, M. A. Measurement and modeling of phase equilibria with synthetic multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 72, p.189-209, 1992.

ALBAHRI. T. A. Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions. *Fuel*, v.85, p. 748-754, 2006.

ALBAHRI. T. A.; RIAZI, M.R.; QATTAN, A. Analysis of Quality of the Petroleum Fuels. *Energy Fuels*, v. 17, p. 689 -693, 2003.

AYE, M. M. S.; ZHANG, N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information *Chemical Engineering Science* v. 60, p. 6702-6717, 2005.

BAYLAUCQ, A., ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K., DAUGÉ, P., BONED, C. Dynamic viscosity and density of heptylbenzene and heptylcyclohexane up to 100 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 47, p. 997-1002, 2002.

BEHAR, E.; SIMONET, R.; RAUZY, E. A new non-cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, p. 237-255, 1985.

BONED, C., ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K., BAYLAUCQ, A., DAUGÉ, P. High-pressure dynamic viscosity and density of two synthetic hydrocarbon mixtures representative of some heavy petroleum distillation cuts. *Fluid Phase Equilibria.*, v. 212, p. 143–164, 2003.

BRELVÍ, S. W.; O'CONNELL, J. P. A generalized isothermal equation of state for dense liquids. *AIChE Journal*, v. 21, p. 171–173, 1975.

CANET, X.; DAUGÉ, P.; BAYLAUCQ, A.; BONED, C.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; STENBY, E. H. Density and viscosity of the 1-methylnaphthalene + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane system from 293.15 to 353.15 K at pressures up to 100 MPa. *Internacional Journal Thermophysics.*, v. 22, n. 6, p.1669-1689, 2001.

CARDOSO, L. C. S. **Logística do Petróleo: Transporte e Armazenamento**. Editora Interciência, 2005.

CEBOLA, M. J.; SAVILLE, G.; WAKEHAM W. A. Vapor–liquid equilibrium in the ternary system methane-*n*-hexane-*n*-tetradecane *Fluid Phase Equilibria*, v. 150–151, p.703–711, 1998.

CHEVALIER, J. L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. *Chemical Engineering Science*, v. 43, p.1303-1309, 1988.

CHIAVONE-FILHO, O. *Medição experimental de Equilíbrio Líquido-Vapor pelo método estático nas baixas pressões*. 1988. 275 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Escola de Química, Departamento de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHIEN, C. H.; GREENKORN, R. A.; CHAO, K. C. Chain-of-Rotators Equation of state. *AIChE Journal*, v. 29, n.04, p.560-571, 1983.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. A generalized correlation for the compressibilities of normal liquids. *AIChE Journal*, v.15, p. 471–472, 1969.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

DAUGÉ, P., CANET, X., BAYLAUCQ, A., BONED, C. Measurements of the density and viscosity of the tridecane + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane mixtures in the temperature range 293.15 - 353.15 K at pressures up to 100 MPa. *High Temperature-High Pressure*, v. 33, p. 213–230, 2001.

DARIDON, J. L.; PAULY, J.; MILHET, M. High pressure solid – liquid phase equilibria in synthetic waxes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 4458 – 4461, 2002.

DARIVA, C. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT*. 2000, 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

DOHRN, R., BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, p. 213-282, 1995.

DOMANSKA, U.; MORAWSKI, P. Solid + liquid equilibria of (*n*-alkane + cyclohexane) mixtures at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 218, p. 57–68, 2004.

EL-HADI, D.; BEZZINA, M. Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction. *Fuel*, v. 84, p. 611-617, 2005.

ESLAMI, H.; AZIN, R. Corresponding-states correlation for compressed liquid densities. *Fluid Phase Equilibria*, v. 209, p. 245-254, 2003.

FANDIÑO, O.; PENSADO, A. S.; LUGO, L.; COMUÑAS, M. J. P.; FERNÁNDEZ, J. Compressed liquid densities of squalane and pentaerythritol tetra-(2-ethylhexanoate). *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p. 939-946, 2005.

FARAH, M. A. *Caracterização de Frações de petróleo pela viscosidade*. 2006, 271f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FERMEGLIA, M.; TORRIANO, G. Density, viscosity, and refractive index for binary systems of n-C16 and four nonlinear alkanes at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 44, p. 965-969, 1999.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

FREITAS, R. G.; COSTA, C. A. C. *Química Orgânica II*, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro,RJ, 1969.

GREGOROWICZ, J.; O'CONNELL, J. P.; PETERS, C. J. Some characteristics of pure fluid properties that challenge equation-of-state models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, p. 94-101, 1996.

HEMPTINNE, J. C.; UNGERER, P. Accuracy of the volumetric predictions of some important equations of state for hydrocarbons, including a modified version of the Lee-Kesler method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, p. 81-109, 1995.

HILL, J. B.; COATS, H. B. The viscosity-Gravity constant of petroleum lubricating oils. *Industrial and Engineering Chemistry* v. 20, p. 641-644, 1928.

HUANG, P. K. *Characterization and thermodynamic correlations for undefined hydrocarbon mixture*. 1977. Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, PA.

JOYCE, P. C.; THIES, M. C. Vapor-Liquid equilibria for the hexane + hexadecane and hexane + 1-hexadecanol systems at elevated temperatures and pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*; v. 43, p. 819-822, 1998.

JOYCE, P. C.; GORDON, J.; THIES, M. C. Vapor-Liquid Equilibria for the hexane + tetracosane and hexane + hexatriacontane systems at elevated temperatures and pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.45, p. 424-427, 2000.

KURTZ, S. S.; WARD, A. L. The refractivity intercept and specific refraction equation of Newton, I: Development of refractivity intercept and composition with specific refraction equations. *Journal of Franklin Institute*, v. 222, p. 563-592, 1936.

LAL, K.; TRIPATHI, N.; DUBEY, G. P. Densities, viscosities, and refractive Indices of binary liquid mixtures of hexane, decane, hexadecane, and squalane with benzene at 298.15 K. *Journal Chemical Engineering Data*, v. 45, p. 961-964, 2000.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, v. 25, p. 510-527, 1975.

LEE, H. Y.; LIU, G. A generalized equation of state for liquid density calculation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 108, p. 15–25, 1995.

LEMMON, E. W.; MCLINDEN M. O.; FRIEND, D. G. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

MACIAS-SALINAS, R.; GARCIA-SANCHEZ, F.; ELIOSA-JIMÉNEZ, G. An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, p. 319-334, 2003(a).

MACIAS-SALINAS, R.; GARCIA-SANCHEZ, F.; HERNANDEZ-GARDUZA, O. Viscosity model for pure liquids based on Eyring theory and cubic EOS. *AIChE Journal*, v. 49, p. 799-804, 2003(b).

MESKEL-LESAVRE, M.; RICHON, D.; RENON, H. New variable volume cell for determining vapor-liquid equilibria and saturated liquid molar volumes by the static method. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* v. 20, p. 284-289, 1981.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

NASRIFAR, K.; AYATOLLAHI, S.; MOSHFEGHIAN, M. A compressed liquid density correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, p. 149-163, 2000.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization, *Computer Journal*, v. 7, p. 308-313, 1965.

NICHITA, D. V.; LEIBOVICI, C. F. An analytical consistent pseudo-component delumping procedure for equations of state with non-zero binary interaction parameters *Fluid Phase Equilibria* v. 245, p. 71-82, 2006.

OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B., DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, p.1384-1387, 2002.

OSWAL, S. L.; MAUSURIA, M. M.; GARDAS, R. L. Viscosity of binary mixtures of cycloalkane with cycloalkane, alkane and aromatic hydrocarbon at 303.15 K *Journal Molecular Liquids*, v. 108, p. 199-215, 2003

PARSAFAR, G., MASON, E. A. Linear isotherms for dense fluids: a new regularity. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 9048-9053, 1993.

PITZER, K. S.; STERNER, S. M. Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *The Journal of Chemical Physics*. v.101, p. 3111-3116, 1994.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 01, p. 59-64, 1976.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÈZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, p. 7-23, 1982.

PERISSÉ, L. B. *Evolução do refino de petróleo no Brasil*. 2007. 149f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Físico-Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

PETERS, C. J.; ROO, J. L.; ARONS, J. S. Phase equilibria in binary mixture of propane and hexacontane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 85, p. 301-312, 1993.

RAAL, J.D.; MUHLBAUER, A. L. *Phase equilibria: measurement and computation*. South Africa: Taylor & Francis, 1998.

RANDZIO, S. L.; DEITERS, U. K. Thermodynamic testing of equations of state of dense simple liquids. *Physical Chemistry*. v. 99, p. 1179-1186, 1995.

RANZI, E.; DENTE, M.; GOLDANIGA, A.; BOZZANO, G.; FARAVELLI, T. Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science* v. 27, p. 99-139, 2001.

RATHNAM, M. V.; MOHITE,S.; KUMAR, M. S. S. Viscosity, density, and refractive index of some (ester + hydrocarbon) binary mixtures at 303.15 K and 313.15 K *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p.325-329, 2005.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, nº 02, p. 345-348, 1948.

RIAZI, M. R. *Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions*. 1979. Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, PA,.

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

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 217-224, 1996.

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. Prediction of the composition of petroleum fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.19, p. 289-294, 1980.

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.25, p.1009-1015, 1986.

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. Characterization Parameters for Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26(4), p. 755-759, 1987.

RIAZI, M. R.; ROOMI, Y. A. Use of the refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 40, p.1975-1984, 2001.

ROGALSKI, M.; MALANOWSKI, S. Ebulliometers modified for the accuracy determination of vapour-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, p. 97-112, 1980.

SANT'ANA, H. B.; UNGERER, P.; HEMPTINNE, J. C. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. *Fluid Phase Equilibria*, v.154, p. 193-204, 1999.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed., Livros técnicos e científicos editora S.A., 2000.

SUN, T. F.; KORTBEEK, P. J.; TRAPPENIERS, N. J.; BISWAS, S. N. Acoustic and thermodynamic properties of benzene and cyclohexane as a function of pressure and temperature. *Physics Chemistry Liquid*, v. 16, p. 163-178, 1987.

SZKLO, A. *Fundamentos de Refino de petróleo*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

TANAKA, Y.; HOSOKAWA, H.; KUBOTA, H.; MAKITA, T. Viscosity and density of binary-mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under high pressures. *Internacional Journal Thermophysics*, v. 12, p. 245-264. 1991.

TAIT, P. G. Report on some of the physical properties of fresh water and sea water. Physical and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger II: Part IV. S.P. LXI, H.M.S.O, London, 1888.

TEJA, A. S.; RICE, P. Densities of benzene-n-alkane mixtures. *Journal Chemical Engineering Data*, v. 21, p. 173-175, 1976.

THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

THOMSON, G. H., BROBST, K. R.; HANKINSON, R. W. An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 28, p. 671–676, 1982.

UNGERER, P.; BATUT, C. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, v. 52, p. 609-623, 1997.

VALDERRAMA, J. O.; CISTERNAS, L. A. A cubic equation of state for polar and other complex mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 29, p. 431-438, 1986.

YAN, H.; HAN, B.; ZHAO, L.; ZHAO, Y.; GAO, L. Applications of thermodynamics and calorimetry to the petroleum industry. *Thermochimica Acta*, v. 183, p.137-142, 1991.

YEN, L. C.; WOODS, S. S. A generalized equation for computer calculation of liquid densities. *AIChE Journal*, v. 12, p. 95–99, 1966.

WATSON, K. R.; NELSON, E. F. Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum Fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 25, p.880-887, 1933.

WISNIEWSKA, B.; GREGOROWICZ, J.; MALANOWSKI, S. Development of a vapour-Liquid Equilibrium apparatus to work at pressures up to 3 Mpa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 86, p.173-186, 1993.

www.malavazi.com.br/oringaprest.htm. Acesso em 06/07/2007

<http://www.cade.gov.br/jurisprudencia/arquivosPDF/ParecerSeae-2005-08012-00787-Dow-Dupont.pdf>. Acesso em 06/07/2007

<http://www.retenfort.com.br/todos.htm>. Acesso em 06/07/2007

Anexo 1

Tabela 1. Massa específica do n-hexadecano como função da temperatura.

T (K)	ρ (kg·m ⁻³)
293,15	773,8
298,15	770,3
303,15	766,9
308,15	763,6
313,15	760,0
318,15	756,5
323,15	753,2
328,15	749,6
333,15	746,4
338,15	742,7
343,15	739,2
348,15	735,8
353,15	732,2
358,15	728,8

Apêndice 1

***Trabalho apresentado no 2nd Mercosur Congress
on Chemical Engineering and 4th Mercosur
Congress on Process Systems Engineering
(apenas a primeira página)***



2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering
4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering

CHARACTERIZATION OF ASYMMETRICAL ALKANE MIXTURES BY CORRELATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES: EXPERIMENTAL DATA AND MODELING

J.A. Amorim¹, O.C. Filho¹, M.L.L. Paredes², K. Rajagopal^{3*}

¹Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

²Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

³Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Abstract. For optimizing petroleum refining processes, it is important to develop methodologies to characterize petroleum fractions in a simple, fast, and inexpensive way. The study of characterization by correlation of physico-chemical properties with compositional indexes is a very interesting strategy, once these properties can be obtained with low operational cost, in fast and very accurate experiments which demand relatively small amounts of samples. Also, many of these physico-chemical properties are directly required in the design of equipments and /or in process optimization of refineries. In this work we obtained densities, indexes of refraction, viscosities, and surface tensions of highly asymmetric alkane mixtures, n-heptane, and n-hexadecane, and of the pure substances, constituents of the selected mixtures. All experimental data were obtained in duplicate, and the temperatures were controlled within 0.1 K. The apparatus used in the experiments were, respectively, an Anton Paar DMA 4500 densimeter, a Leica II refractometer, a capillary viscometer, and a KSV Sigma 70 tensiometer. Correlations available in the literature relating the measured properties with hydrogen-to-carbon ratio or average number of carbons in the mixture were evaluated. Since the studied system properties were known precisely, the evaluation allowed the clear identification of the accuracy of the correlations studied.

Keywords: Characterization, Correlation, Petroleum.

1. Introduction

The knowledge of physico-chemical properties of hydrocarbons, petroleum fractions, and crude oils is important. According to (Farah, 2003), characterizing physico-chemically a substance means to know its behavior in a process at different operational conditions, evaluating, i.e., the chemical compatibility, reactivity, stability, solubility, or tendency to flow. This characterization allows the prediction of the behavior of mixtures in industrial chemical processes, enhancing the performance of the design and operation related to petroleum production, processing, refining, and transportation.

A pure substance may be characterized by measurable basic properties, e.g., molecular weight, density, viscosity of the liquid, refractive index, and etc., which allow the calculation of other properties and their variation with process conditions. Other complementary properties can be necessary for fully characterize the substance, e.g., liquid and vapor enthalpy, boiling point, surface and interface tension, and etc. (Farah, 2003).

Once this set of properties is known, it is feasible to estimate the mixture behavior in chemical and physical processes. For this reason, it is important to obtain properties of mixtures representative of petroleum fractions, in order to characterize real fractions. The aim of this work is to evaluate correlations available in literature for estimating the properties the asymmetrical alkanes from measured physico-chemical properties: density;

* To whom all correspondence should be addressed.

Address: Escola de Química, UFRJ - Centro de Tecnologia, BLI 2000, 21949-900 Rio de Janeiro – Brazil

E-mail: raja@eq.ufrj.br

Apêndice 2

***Trabalho apresentado no 3º Congresso Brasileiro
de P&D em Petróleo e Gás 2005
(apenas a primeira página)***

realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DE REGRAS DE MISTURA PARA VISCOSIDADE E MASSA ESPECÍFICA DE DOIS SISTEMAS REPRESENTATIVOS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO EM CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO

Josinira A. Amorim¹, Osvaldo C. Filho¹, Krishnaswamy Rajagopal², Márcio L.L. Paredes³

¹ Departamento de Engenharia Química / PPGEQ / UFRN Campus
Universitário, 3000. CEP 59072-970; nirinha@eq.ufrn.br ;
osvaldo@eq.ufrn.br

² DEQ / Escola de Química / UFRJ - Ilha do Fundão, CT, I-122. CEP
21949-900; rajagopal@eq.ufrj.br

³ PPG-EQ / Instituto de Química / UERJ - Campus Maracanã, PHLC,
411. CEP 20550-900; paredes@uerj.br

Resumo – A modelagem de propriedades de mistura de sistemas representativos de frações de petróleo foi realizada através da utilização de regras de misturas para viscosidade cinemática e massa específica de dois sistemas (ternário e quinário) compostos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com composição fixa, em diferentes temperaturas e pressões, incluindo condições típicas de reservatórios de petróleo. As regras de mistura avaliadas foram aditividade molar e volumétrica para a viscosidade, aditividade molar para o logaritmo da viscosidade e solução ideal segundo a teoria de Eyring, a partir da qual podem-se obter informações adicionais como energia de Gibbs, volume e entropia de excesso viscoso. Para a massa específica, foi utilizada a hipótese de solução ideal, ou seja, volume de excesso nulo. Os melhores resultados para viscosidade cinemática, independente do sistema e das condições estudadas, foram obtidos com a regra de mistura baseada na teoria de Eyring. Para a massa específica os resultados foram muito bons para os dois sistemas estudados, em todas as temperaturas e pressões.

Palavras-Chave: modelagem, viscosidade, alta pressão, hidrocarbonetos, regra de mistura.

Abstract – The modeling of mixture properties of petroleum fractions representative systems of was carried out using mixing rules for cinematic viscosity and density of two systems (ternary and quinary) composed by paraffins, naphthenes, and aromatics, at fixed composition and several temperatures and pressures, including typical reservoir condition. The evaluated mixing rules were molar and volumetric additivity for viscosity, molar additivity for the logarithm of viscosity, and ideal solution according to the Eyring theory, from which can be obtained additional information, e.g., viscous excess Gibbs energy, volume, and entropy. For the density, the ideal solution hypothesis was used, leading to zero excess volume. The best results for cinematic viscosity, for any system at any conditions evaluated, were obtained with the hypothesis of ideal solution from the Eyring theory. For the density, the ideal solution results were very good for the two system evaluated, at all temperatures and pressures.

Keywords: modeling, viscosity, high pressure, hydrocarbons, mixing rules.

Apêndice 3

***Trabalho apresentado no Rio Oil and Gas 2006
(apenas a primeira página)***



IBP2018_06

EVALUATION OF PETROLEUM CHARACTERIZATION FACTORS USING SYNTHETIC PARAFFIN-AROMATIC MIXTURES

Josinira A. Amorim¹, Osvaldo Chiavone-Filho², Márcio L. L. Paredes^{3,*}, K Rajagopal⁴

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Devido à complexidade de petróleo e a limitação de métodos analíticos, é difícil determinar de forma acurada a composição do petróleo. Um caminho simples, rápido e barato para a caracterização de frações é geralmente feita através de correlação entre indicadores composicionais e propriedades físico-químicas da amostra de fácil medição. Algumas dessas propriedades como densidade a 293.15 K, gravidade específica a 288.15K, viscosidade a 310.8 K e índice de refração a 293.15 K são frequentemente usadas. O objetivo deste trabalho é avaliar correlações disponíveis na literatura para estimar diferentes fatores de caracterização como parâmetro de índice de refração, interceptus de refratividade, e função viscosidade-densidade de misturas sintéticas consistindo de uma substância parafínica representativa de fração gasóleo (n-hexadecano) e solvente parafínico e aromático (n-heptano e benzeno) e propor uma metodologia simples para estimar a composição de frações de petróleo através de uma modelagem baseada em famílias de substâncias. Não é fácil encontrar propriedades específicas de misturas complexas nas mesmas composições. Por esta razão, dados experimentais para um sistema parafínico/aromático foram obtidos neste trabalho. Os resultados alcançados pela modelagem de propriedades de famílias foram melhores do que os alcançados pela caracterização rotineira, apontando para uma promissora metodologia para caracterização de frações de petróleo.

Abstract

Due to the compositional complexity of petroleum and limitation of analytical methods, it is difficult to determine accurately the composition of petroleum. The characterization of fractions in a simple, fast, and inexpensive way is usually done by correlating compositional indicators with easily measurable physical-chemical properties of the sample. Some properties such as density at 293.15 K, specific gravity at 288.75 K, viscosity at 310.93 K, and index of refraction at 293.15 K, are often used. The aim of this work is to evaluate the correlations available in literature for estimating different characterization factors like refractive index parameter, refractivity intercept, and viscosity gravity function of the synthetic mixtures consisting of a paraffinic substance representative of gas oil fractions (n-hexadecane) and paraffinic and aromatic solvents (n-heptane and benzene) and propose a simple methodology to estimate the petroleum fraction composition through lump modeling. It is difficult to find specific properties for the same mixture in the same compositions for complex mixtures. For this reason, the experimental data for the aromatic/paraffin system were obtained in this work. The results achieved by the lump modeling were better than those achieved by the customary characterization, which points out to a promising methodology for petroleum fractions characterization.

1. Introduction

The knowledge of many thermophysical properties of process streams is important in the project of equipments and in the relation between process sensors measurements and chemical composition of these streams.

¹ Mestre, Engenheira Química, Doutoranda – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

² Ph.D., Engenheiro Químico, Professor – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

³ D.Sc., Engenheiro Químico, Professor – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

⁴ Ph. D., Engenheiro Químico, Professor - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Apêndice 4

***Trabalho apresentado no EQUIFASE 2006
(apenas a primeira página)***



VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design
October 21st – 25th, 2006 Morelia, Mich. (México)

High-Pressure Densities of n-Hexadecane + Cyclohexane Mixtures at Elevated Temperatures: Experimental Data and Modeling

Josinira A. Amorim, Osvaldo Chivovone-Filho

Departamento de Engenharia Química / PPGEQ / UFRN Campus Universitário, 3000. CEP 59072-970, Brazil

Márcio L.L. Paredes

PPG-EQ / Instituto de Química / UERJ - Campus Maracanã, PHLC, 411. CEP 20550-900, Brazil

Krishnaswamy Rajagopal *

DEQ / Escola de Química / UFRJ - Ilha do Fundão, CT, I-122. CEP 21949-900, Brazil;
raja@eq.ufrj.br

* To whom correspondence should be addressed

The knowledge of the relation between thermophysical properties of mixtures and their composition is of major importance in operation, control and optimization industrial chemical processes like blending of different fractions of petroleum. In this work the density of mixtures at high pressures, different temperatures, and several compositions was measured in order to study the influence of chain length and conformation of their components in this property. For this purpose, an n-alkane and a cycloalkane with similar densities were chosen. The densities of binary mixtures of cyclohexane with n-hexadecane were measured at 388.15 and 413.15 K and pressures up to 62 MPa. The measurement of density was done using a high-pressure Anton Paar DMA 512 P densimeter integrated with the Ruska 2370 mercury Free PVT System. Toluene and n-Heptane were used as calibration fluids. The measured data were compared to those obtained by Tanaka et al. [1] at several pressures and at 348.15 K. Observed data were also used to obtain excess volumes, thermal expansion and isothermal compressibility coefficients. The excess volume of the mixtures was correlated using the Redlich-Kister expansion. All data were also satisfactorily modeled with an unusual volume-scaled Peng-Robinson equation of state.

Keywords: density, experimental, modeling, cyclohexane, n-hexadecane

Apêndice 5

*Artigo publicado no Journal of Chemical and
Engineering Data
(Apenas a Primeira Página)*

High-Pressure Density Measurements for the Binary System Cyclohexane + *n*-Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K

Josinira A. Amorim,[†] Osvaldo Chivone-Filho,[‡] Márcio L. L. Paredes,[‡] and Krishnaswamy Rajagopal^{*,§}

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, PPGEQ, UFRN—Campus Universitário, 3000 CEP 59072-970, Brazil, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, PPG-EQ, Instituto de Química, UERJ—Campus Maracanã, PHLC, 411 CEP 20550-900, Brazil, and Universidade Federal do Rio de Janeiro, DEQ, Escola de Química, UFRJ—Ilha do Fundão, CT, I-122 CEP 21949-900, Brazil

The densities of binary mixtures of *n*-hexadecane and cyclohexane at high pressures were measured in the range of (6.895 to 62.053) MPa at six different temperatures varying from (318.15 to 413.15) K and for eight compositions. The measurements were made by a high-pressure Anton Paar DMA 512 P densimeter integrated with the Ruska 2370 mercury Free PVT System. The densimeter was calibrated using analytical grade toluene, cyclohexane, and *n*-heptane as calibration fluids. The experimental error of density measurements is estimated as 0.5 kg·m⁻³. The measured densities at 348.15 K agree well with the available literature values at different pressures. The excess volumes, thermal expansion, and isothermal compressibility coefficients were obtained from measured densities. All data were correlated successfully with a modified Peng–Robinson equation of state.

Introduction

The knowledge of thermophysical properties of mixtures at different pressures and temperatures is relevant in design, operation, control, and optimization of industrial processes. The experimental properties of mixtures can provide valuable information about the fluid behavior at different compositions and help in developing models and correlations. These correlations are necessary as it is impractical to measure properties at all needed compositions, especially in the case of multi-component mixtures.

Among the thermophysical properties, density is especially important due to several formal relations between volumetric properties and other thermodynamic properties. For instance, an accurate modeling of density data at different conditions allows the correct and simple computational extrapolation and interpolation of density as well as other thermodynamic properties such as specific heats. Density has been used traditionally in the characterization of complex mixtures,¹ such as petroleum containing mainly nonpolar substances like long chain alkanes, naphthenic, and aromatic compounds with a wide range of carbon numbers.²

In asymmetric mixtures, large differences in molecular shape, size, or flexibility could cause deviations in physical properties from ideal mixture properties, even for mixtures of nonpolar substances.³ In this work, cyclohexane and *n*-hexadecane were selected for density measurements at high pressures. Cyclohexane is a small naphthenic molecule while *n*-hexadecane is a long linear alkyl chain, leading to an asymmetrical mixture in length and shape of components with close densities at ambient conditions. Cyclohexane is also an important intermediate in the petrochemical industry, and *n*-hexadecane is a common standard for diesel fuel applications.

* Corresponding author. E-mail: raja@eq.ufrj.br. Fax: +55 21 25627567. Phone: +55 21 25627654.

[†] Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

[‡] Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

[§] Universidade Federal do Rio de Janeiro.

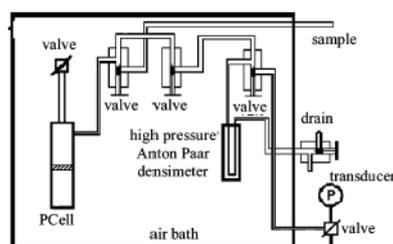


Figure 1. Schematic of the PVT system used to measure high-pressure densities.

With similar premises, Tanaka et al.⁴ measured densities for cyclohexane and *n*-hexadecane mixtures at (298.15, 323.15, and 348.15) K. In this work, high-pressure density data of cyclohexane + *n*-hexadecane mixtures were measured up to 62.053 MPa for a wide range of temperature of (318.15 to 413.15) K using a vibrating-tube densimeter. From the density data, the isobaric thermal expansion and the isothermal compressibility have been determined and reported. The behavior of these properties as a function of temperature, pressure, and composition was studied. Densities were correlated by a novel volume-scaled approach applied to the Peng–Robinson equation of state (EOS).

Experimental Section

Apparatus. The apparatus for high-pressure density measurements is shown schematically in Figure 1. The main cell for our purpose was the pump cell (PCell).

The volume in the PCell can be changed by computer-controlled stepping motors, and it is a function of the piston position. The sample was introduced in the PCell and stirred well. The piston was activated to transfer sample from PCell up to the densimeter and to remove the air from the whole system. The pressure was increased up to 6.895 MPa and

Apêndice 6

*Artigo publicado na Fluid Phase Equilibria
(Apenas a primeira página)*

Available online at www.sciencedirect.com

Fluid Phase Equilibria 259 (2007) 89–98

FLUID PHASE
EQUILIBRIAwww.elsevier.com/locate/fluid

Modeling high-pressure densities at wide temperature range with volume scaling: Cyclohexane + *n*-hexadecane mixtures

Josinira A. Amorim^a, Osvaldo Chivone-Filho^a, Márcio L.L. Paredes^b,
Krishnaswamy Rajagopal^{c,*}

^a Departamento de Engenharia Química, PPGEQ, UFRN Campus Universitário 3000, CEP 59072-970, Brazil

^b PPGEQ, Instituto de Química, UERJ, Campus Maracanã, PHL 411, CEP 20550-900, Brazil

^c DEQ, Escola de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT 1-122, CEP 21949-900, Brazil

Received 31 December 2006; received in revised form 4 May 2007; accepted 10 May 2007

Available online 13 May 2007

Abstract

High-pressure density data for cyclohexane + *n*-hexadecane mixtures at a wide temperature range was modeled with several classical equations of state (EOS) and correlative models. A modification for softening the co-volume and another for a volume scaling of the Peng–Robinson EOS (VS-PR) were proposed. The VS-PR model is able to correlate the pure component experimental data employing only five adjustable parameters, with root-mean-square deviation (RMSD) between calculated and experimental densities essentially within the experimental error. This result is superior to widely used approaches, i.e., a six parameter Tait model and six parameter volume translations (temperature and pressure dependent) for Peng–Robinson and Patel–Teja EOS. The VS-PR model also represents well the isobaric thermal expansion and the isothermal compressibility coefficients of the pure cyclohexane, a small naphthenic substance as well as a long chain *n*-alkane hydrocarbon, *n*-hexadecane. When modeling the mixture data, the use of VS-PR model of pure components along with the Redlich–Kister expansion, truncated at the first term, the density was correlated within a RMSD only 60% greater than the experimental error. The proposed model is able to accurately represent all the tested mixture data with a relatively small number of parameters.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: High-pressure density; Equation of state modeling; Thermal expansion coefficient; Isothermal compressibility; Volume scaling

1. Introduction

The knowledge of the relation between thermophysical properties of mixtures and its composition is relevant in design, operation, control and optimization of industrial processes. In this sense, the knowledge of the behavior of mixture properties as a function of composition, temperature, pressure, and chemical nature of its constituents is a central question in thermodynamic modeling. Among the applications, this knowledge may be employed when using thermophysical properties as process sensors; and has been used traditionally in the characterization of complex mixtures [1], such as petroleum containing

mainly non-polar substances like long chain alkane, naphthenic, and aromatic compounds, with a wide range of carbon numbers [2].

Among the thermophysical properties, density is especially important due to several formal relations between volumetric properties and other thermodynamic properties [3], besides the relations between density and other thermophysical properties. For instance, an accurate modeling of density data at different conditions allows the correct and simple computational extrapolation and interpolation of density as well as other thermodynamic functions such as specific heats.

The accurate modeling of density over a wide range of temperature and pressure is a challenging task, even for pure simple fluids. One important reason is the great impact of stiffness of the repulsive potential on density at high densities, which is not easily modeled by traditional approaches [4–6]. As an example of this difficulty, Pitzer and Sterner modeled densities of pure water and carbon dioxide over a large pressure range [4]

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2562 7424; fax: +55 21 2562 7567.

E-mail addresses: nirinha@eq.ufrn.br (J.A. Amorim), osvaldo@eq.ufrn.br (O. Chivone-Filho), paredes@uerj.br (M.L.L. Paredes), raja@eq.ufrj.br (K. Rajagopal).