



## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE TRANSLAÇÕES DE VOLUME NA PREDIÇÃO DO VOLUME MOLAR DE HIDROCARBONETOS NA REGIÃO DE SATURAÇÃO

Bezerra, E. M.<sup>1</sup>, Cartaxo, S.<sup>2</sup>, de Sant'Ana, H. B.<sup>3</sup>

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química – Caixa Postal 12144 – Fortaleza/CE – CEP 60455-760

Tel.: (0XX85) 288-9611, Fax.: (0XX85) 288-9601

<sup>1</sup>evilenemb@yahoo.com.br, <sup>2</sup>samuel@ufc.br, <sup>3</sup>hbs@ufc.br

**Resumo** – A equação de Peng-Robinson associada com expressões de translação de volume propostas por Pénélox *et al.*; Jhaveri e Youngren; Ungerer e Batut; Tsai e Chen; Ahlers e Gmehling foi avaliada na predição do volume molar líquido de quatro classes de hidrocarbonetos (parafinas, isoparafinas, naftenos e aromáticos) geralmente presentes nas frações petrolíferas. Os resultados foram comparados aos dados tabulados pelo DIPPR. Exceção à correlação proposta por Pénélox *et al.*, as demais expressões mostraram ser bastante satisfatórias, notadamente os métodos propostos por Tsai e Chen, e Ahlers e Gmehling que apresentaram os melhores resultados na predição da densidade do líquido saturado.

Palavras-chave: Translação de volume; Equação de estado; Dados de densidade.

**Abstract** – Following the work of Pénélox *et al.*, several attempts have been made in order to improve density calculations from equations of state by the use of alternative volume translations methods (as Jhaveri and Youngren, Ungerer and Batut, Tsai and Chen, and Ahlers and Gmehling). The present work aims to evaluate these predictions, particularly in the saturation domain, using the Peng-Robinson equation of state. Results of this evaluation are given, and the equation proposed by Tsai and Chen, and Ahlers and Gmehling are shown to be more accurate.

Keywords: Translated volume, Equation of state, Density data

## 1. Introdução

Na indústria petrolífera, os fluidos atravessam várias etapas de transporte desde o reservatório até a refinaria. Durante as quais suas temperatura e pressão sofrem modificações importantes. No estudo da modelagem e simulação destas etapas, o conhecimento das propriedades volumétricas (massa específica e compressibilidade) e de transporte (viscosidade, condutividade térmica e coeficiente de difusão) dos petróleos brutos e dos gases é particularmente importante, notadamente, no estudo da viabilidade econômica da exploração dos reservatórios e no desenho otimizado das instalações industriais. A massa específica dos petróleos brutos e dos gases naturais é uma grandeza que tem um papel fundamental na estimativa das reservas e na modelagem dos fenômenos de transporte polifásico nas jazidas ou nos dutos. Além disso, ela serve de base a numerosas correlações correntemente utilizadas para o cálculo de outras propriedades (como por exemplo: viscosidade, tensão interfacial etc), mostrando sua importância para a indústria petrolífera. Na indústria petrolífera, tais propriedades termodinâmicas são obtidas, em geral, por regressão numérica baseada em valores experimentais, ajustando-se parâmetros de uma equação cúbica de estado, mostrando boa performance. O objetivo deste é, portanto, apresentar a técnica de translação de volume, que associada às equações cúbicas de estado, mostra uma melhor predição da massa específica de hidrocarbonetos líquidos.

### 1.1. Equações de estado transladadas

A equação cúbica de estado proposta por Peng-Robinson (1976) (eq. 1) foi utilizada neste estudo. Esta surgiu de modificações realizadas nas equações propostas por Redlich-Kwong (1949) e Soave (1972), na tentativa de melhorar a predição da densidade dos líquidos.

$$P = \frac{R \cdot T}{V^{corr} - b} - \frac{a}{V^{corr} \cdot (V^{corr} + b) + b \cdot (V^{corr} - b)} \quad (1)$$

$$V^{corr} = V - c \quad (2)$$

onde: os termos  $a$  e  $b$  são generalizados em função da temperatura e pressão crítica de cada componente;  $c$  é a translação de volume;  $V$  é o volume molar calculado pela equação de estado original; e,  $V^{corr}$  é o volume molar corrigido a  $P$  e  $T$ .

No entanto, a predição da massa específica do líquido por intermédio de equações cúbicas de estado com dois parâmetros não é precisa. De Sant'Ana e Ungerer (1999) mostraram que para alguns hidrocarbonetos simples (metano e n-heptano) os desvios podem ser superiores a 15%. Por outro lado, o cálculo do volume molar da fase gasosa com estas mesmas equações é muito preciso, exceto na região próxima do ponto crítico.

Martin (1966) introduziu um terceiro parâmetro (eq. 2) a partir de um novo conceito, aquele da translação de volume – uma translação linear na abscissa que resultará em um deslocamento horizontal da isoterma crítica ao longo do eixo de volume, bem como das isotermas subcríticas e do envelope de fases – na tentativa de aperfeiçoar a predição do volume molar líquido. A Figura 1 mostra uma comparação entre o volume molar predito pela equação de estado com e sem translação de volume e dados experimentais, oriundos do DIPPR (Daubert e Danner, 1985, 1986, 1989), para o n-pentano na região de saturação. Pode-se observar que a curva referente à translação de volume é a que mais se aproxima dos dados experimentais e que, na região de vapor saturado, praticamente, não há modificação entre as curvas. É importante notar que o deslocamento em volume é relativamente grande (em porcentagem) para pequenos volumes, o que se traduz em um grande efeito na predição dos volumes líquidos. Por outro lado, para grandes volumes (como para a fase gasosa), o deslocamento devido à translação de volume é pequeno, não havendo assim uma grande influência sobre os cálculos relativos à fase gasosa.

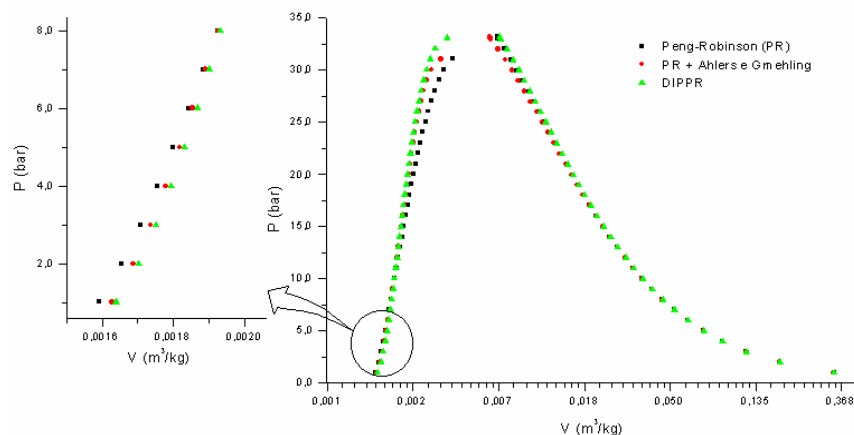


Figura 1. Comparação entre o volume molar predito pela equação de estado com e sem translação de volume e dados obtidos do DIPPR (Daubert e Danner, 1985, 1986, 1989) para o n-pentano na região de saturação.  $P_c = 33,68$  bar.

Tabela 1. Técnicas de translação de volume.

Método	Equações Básicas	Parâmetros	Padrão utilizado
Pénélox <i>et al.</i> (1982)	$c = 0,40768 \cdot (0,29441 - Z_{RA}) \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$	(3) Propriedades críticas e fator de Rackett	Parâmetro de correção obtido através da comparação com dados experimentais na $T_r = 0.7$
Jhaveri e Youngren (1984)	$S_E = c/b$	(4)	Relacionaram o parâmetro de correção com o co-volume e definiram um parâmetro adimensional ( $S_E$ ) o qual foi ajustado a partir de dados experimentais de hidrocarbonetos na faixa $C_1 - C_6$
	$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$	(5) Propriedades críticas e peso molecular	
	$S_E = 1 - \psi / MW^x$	(6)	
Ungerer e Batut (1997)	$c(T) = (0,023 - 0,00056 \cdot MW) \cdot T - 34,5 + 0,4666 \cdot MW$	(7) Temperatura e peso molecular	O parâmetro de correção foi ajustado a partir da utilização de dados experimentais, a alta pressão, de hidrocarbonetos parafínicos ( $C_1 - C_{12}$ ), naftênicos ( $C_6$ ) e aromáticos
Tsai e Chen (1998)	$\alpha(T) = [1 + k \cdot (1 - T_r) + N \cdot (1 - T_r) \cdot (0,7 - T_r)]^2$	(8)	Os parâmetros de otimização ( $k_3$ e $N$ ) foram obtidos para mais de 100 componentes (polares e apolares)
	$t = \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot [k_1 + k_2 \cdot (1 - T_r^{2/3}) + k_3 \cdot (1 - T_r^{2/3})^2]$	(9)	
	$k_1 = 0,00185 + 0,00438 \cdot w + 0,36322 \cdot w^2 - 0,90831 \cdot w^3 + 0,55885 \cdot w^4$	(10)	
	$k_2 = -0,00542 - 0,5112 \cdot k_3 + 0,04533 \cdot k_3^2 + 0,07447 \cdot k_3^3 - 0,03831 \cdot k_3^4$	(11)	
Ahlers e Gmehling (2001)	$v = v_{VTPR} - c(T)$	(12)	Baseado na translação de volume proposta por Pénélox <i>et al.</i> o volume é reduzido usando um termo de correção dependente da temperatura que foi ajustado para uma vasta gama de compostos (polares e apolares). Este termo possui um parâmetro de correção de volume ( $c_c$ ) no ponto crítico
	$c = 0,252 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot (1,5448 \cdot z_c - 0,4024)$	(13)	
	$c(T) = c_c \cdot \beta(T_r)$	(14)	
	$c_c = (0,3074 - z_c) \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$	(15)	
	$\beta(T_r) = \frac{0,35}{0,35 + (\eta \cdot  T_r - \alpha(T_r) )^\gamma}$	(16)	
	$\alpha(T_r) = [1 + k \cdot (1 - T_r^{0,5})]^2$	(17)	
	$k = 0,20473 + 0,83548 \cdot w - 0,18470 \cdot w^2 + 0,16675 \cdot w^3 - 0,09881 \cdot w^4$	(18)	
	$\eta = -74,458 \cdot z_c + 26,966$	(19)	
	$\gamma = 246,78 \cdot z_c^2 - 107,21 \cdot z_c + 12,67$	(20)	

Esta técnica foi empregada primeiramente por Péneloux *et al.* (1982). A posteriori, várias melhorias foram incorporadas por outros autores. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das técnicas de translação de volume propostas na literatura e testadas neste trabalho. É importante notar que apenas as expressões propostas por Tsai e Chen (1998) e Ahlers e Gmehling (2001) foram estabelecidas para a região de saturação. As expressões de Jhaveri e Youngren (1984) e Ungerer e Batut (1997) originariamente foram estabelecidas para um amplo domínio de aplicação (desde a região de saturação até zonas de alta pressão e alta temperatura, HP-HT).

## 2. Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 comparam o desvio relativo para o cálculo da densidade do líquido saturado para o 2,2,4 trimetilpentano e cicloheptano, respectivamente, como função da pressão e da temperatura, usando as técnicas de translação de volume propostas por Péneloux *et al.* (1982), Jhaveri e Youngren (1988), Ungerer e Batut (1997), Tsai e Chen (1998) e Ahlers e Gmehling (2001). Pode-se observar o aumento do desvio relativo nas proximidades do ponto crítico, o que é uma característica inerente das equações cúbicas de estado. Este desvio atinga, em média, 60% em alguns casos. O desvio relativo é definido como segue:

$$DESUDIO = \delta = \frac{V^{corr} - v^{exp}}{v^{exp}} \cdot 100\% \quad (21)$$

onde  $V^{corr}$  é o volume líquido molar predito pela equação de estado com a translação de volume e  $v^{exp}$  é o volume líquido molar experimental.

Um comportamento análogo ao apresentado para o 2,2,4 trimetilpentano e o cicloheptano foi observado para os demais compostos testados, ou seja: n-pentano, n-octano, n-decano, isobutano, ciclopentano, benzeno, tolueno e ortoxileno, como é apresentado na Tabela 2. Pode-se observar que a correlação proposta por Ahlers e Gmehling (2001) apresenta os melhores resultados. Estas substâncias foram escolhidas para análise devido às mesmas representarem um perfil de compostos presentes em uma fração petrolífera, ou seja, n-parafinas, isoparafinas, naftênicos e aromáticos. Na Tabela 2 é apresentado o desvio médio absoluto (AAD) para todos compostos testados. O desvio médio absoluto é definido como segue:

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{v_n^{cal} - v_n^{exp}}{v_n^{exp}} \right| \cdot 100\% \quad (22)$$

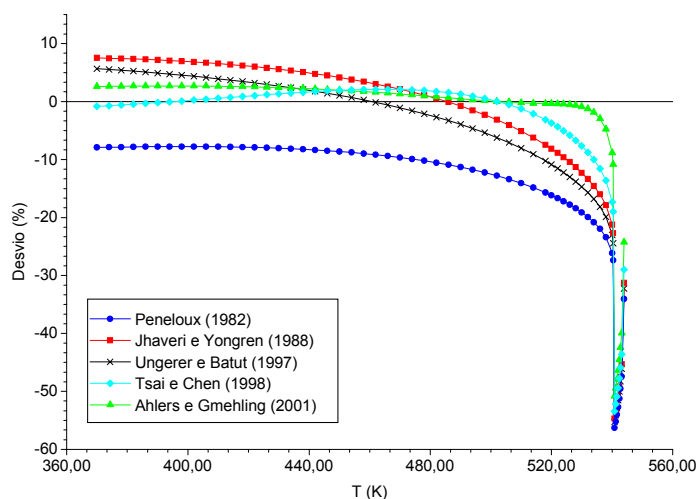


Figura 2. Desvio relativo no cálculo do líquido saturado para o 2,2,4-trimetilpentano. Comparação entre os métodos de Péneloux *et al.* (1982), Jhaveri e Youngren (1988), Ungerer e Batut (1997), Tsai e Chen (1998) e Ahlers e Gmehling (2001).  $T_c = 543,96$  K.

Exceção à correlação proposta por Péneloux *et al.* (1982), todas as demais expressões mostram resultados bastante satisfatórios na predição do volume molar líquido das substâncias testadas. No entanto, nas proximidades do ponto crítico apenas as correlações propostas por Tsai e Chen e, Ahlers e Gmehling foram satisfatórias. Apesar das expressões propostas por Jhaveri e Youngren (1984) e Ungerer e Batut (1997) terem sido originalmente estabelecidas para zonas de alta pressão e alta temperatura, estas apresentaram bons resultados. No entanto, o método proposto por Jhaveri e Youngren (1984) apresenta alguns inconvenientes: a sua translação não é função da temperatura e não há parâmetros para todas as classes de hidrocarbonetos.

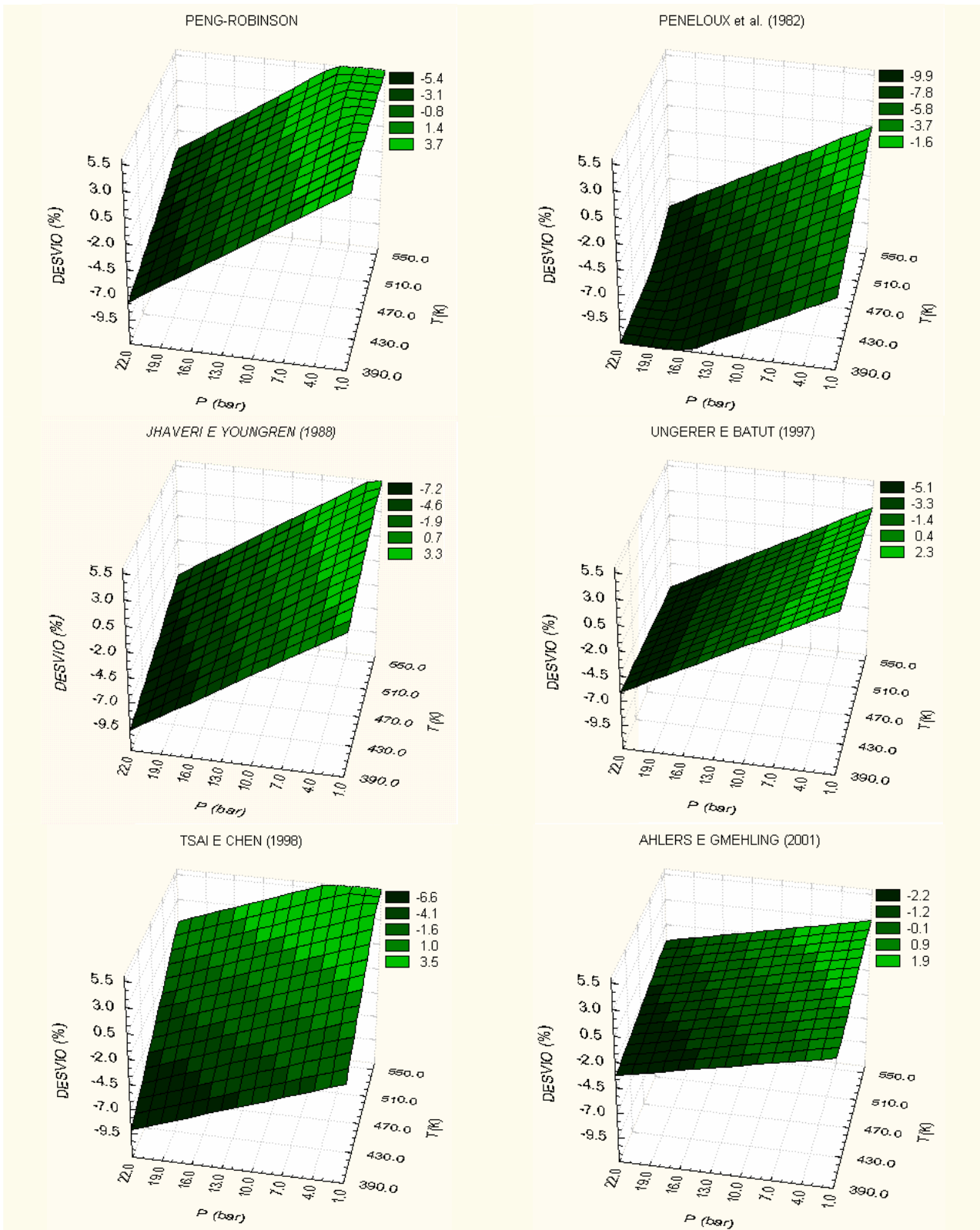


Figura 3. Desvio relativo na densidade calculada do cicloheptano: comparação entre a equação de estado proposta por Peng-Robinson e os métodos de translação de volume propostos por Pénélox *et al.* (1982), Jhaveri e Youngren (1988), Ungerer e Batut (1997), Tsai e Chen (1998) e Ahlers e Gmehling (2001). Os valores foram calculados da temperatura de ebulição até valores anteriores a vinte por cento da temperatura crítica ( $T_c = 604,30$  K).

Tabela 2. Desvio médio absoluto (AAD) na predição da densidade do líquido. Os valores foram calculados da temperatura de ebulição até valores anteriores a vinte por cento da temperatura crítica.

Componente	Péneloux et al. (1982)	Jhaveri e Youngren (1984)	Ungerer e Batut (1997)	Tsai e Chen (1998)	Ahlers e Gmehling (2001)
n-pentano	7,95	2,07	4,79	0,73	0,71
n-octano	16,13	2,50	4,96	0,96	0,84
n-decano	19,03	2,52	5,16	1,64	2,33
isobutano	10,65	2,01	5,94	0,61	1,97
2,2,4-trimetilpentano	11,58	4,55	3,34	1,13	1,82
ciclopentano	4,81	não aplicável	4,89	1,04	0,67
cicloheptano	5,72	não aplicável	2,81	1,02	0,73
benzeno	6,68	não aplicável	5,29	0,61	0,43
tolueno	9,98	não aplicável	4,60	1,81	0,72
o-xileno	9,69	2,13	4,28	0,71	0,61
Todos os hidrocarbonetos testados	10,22	2,68	4,61	1,03	1,08

### 3. Conclusão

O objetivo deste estudo foi comparar cinco correlações de translação de volume que foram acopladas à equação de estado de Peng-Robinson na tentativa de melhorar a predição do volume molar líquido saturado de hidrocarbonetos puros (parafinas, isoparafinas, naftenos e aromáticos) freqüentemente presentes nas frações petrolíferas. A correlação de Péneloux *et al.* (1982) mostrou-se inapropriada na predição do volume molar da base de dados estudada. As correlações de Ungerer e Batut (1997), Jhaveri e Youngren (1984) apresentaram bons resultados na região de saturação, apesar da limitação desta em relação a todas as classes de hidrocarbonetos. Por outro lado, as correlações propostas por Tsai e Chen (1998) e Ahlers e Gmehling (2001) foram bastante precisas em todo o domínio da região de saturação, mesmo na proximidade da região crítica.

### 4. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Agência Nacional do Petróleo através do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo e Gás da Universidade Federal do Ceará (PRH-31).

Gostaríamos de agradecer ao Dr. Francisco Marcondes pelo acesso ao Laboratório de Modelagem e Visualização 3D (LAMOVI) do Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção da Universidade Federal do Ceará.

### 5. Referências

- AHLERS, J., GMEHLING, J.: Development of an Universal Group Contribution Equation of State I. Prediction of Liquid Densities for Pure Compounds with a Volume Translated Peng-Robinson Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 191, 177-188, 2001.
- DAUBERT, T. E., DANNER, R. P.: Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds, AIChE, New York, 1985, 1986, 1989
- DE SANT'ANA, H. B., UNGERER, P., DE HEMPTINNE, J. C.: Evaluation of an Improved Volume Translation for the Prediction of Hydrocarbon Volumetric Properties, *Fluid Phase Equilibria*, 154, 2, 193-204, 1999.
- JHAVERI, B. S., YOUNGRE, G. K.: Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Prediction, *SPE* 13118, 1984.
- MARTIN, J. J.: Equations of State, *Industrial Eng. Chem. Fundam.*, 59, 12, 34-52, 1967.
- PÉNELOUX, A., RAUZY, E., FREZE, R.: A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, *Fluid Phase Equilibria*, 8, 7-23, 1982.
- PENG, D -Y, ROBINSON, D. B.: A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 1, 59-64, 1976.
- REDLICH, O., KWONG, J. N.: On the Thermodynamics of Solutions. V – An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 44, 233-244, 1949.
- SOAVE, G.: Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203, 1972.
- TSAI, J. C., CHEN, Y. P.: Application of a Volume-Translated Peng-Robinson Equation of State on Vapor-Liquid Equilibrium Calculation, *Fluid Phase Equilibria*, 145, 193-215, 1998.
- UNGERER, P., BATUT, C.: Prédiction des Propriétés Volumétriques des Hydrocarbures par une Translation de Volume Amélioré, *Revue de Institut Français du Pétrole*, 52, 6, 609-623, 1997.
- VAN DER WAALS, J. D., Doctoral Dissertation, Leinden, Holland, 1873.