



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

## ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Quintanilha<sup>1</sup>, L.F.N., Mendes<sup>2</sup>, M.F., Nicolaiewsky<sup>1</sup>, E.M.A.

<sup>1</sup> Escola de Química/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21945-970, e-mail: leandrofernandes@uol.com.br, elioni@eq.ufrj.br

<sup>2</sup> DEQ/IT/UFRuralRJ, BR465 – Km7, CEP 23890-000, Seropédica, RJ, e-mail: mf\_mendes@hotmail.com

**Resumo** – O presente estudo tem como objetivo a estimação de propriedades termodinâmicas e de transporte, visando a caracterização de cargas e produtos, na produção de óleos lubrificantes básicos, pela rota de hidrorrefino (Grupo II). A grande vantagem dessa rota é a sua maior flexibilidade em relação à matéria-prima, podendo processar inclusive cargas pesadas. A carga a ser utilizada é uma mistura formada por óleo desasfaltado e gasóleo pesado. Este trabalho faz parte de um projeto CTPETRO junto ao CENPES/PETROBRAS, cujo objetivo é a otimização de colunas de destilação a vácuo, operando em modo contínuo, para obter óleos lubrificantes especificados. A propriedade mais relevante das cargas e dos óleos lubrificantes é a viscosidade, portanto, a partir de correlações encontradas na literatura, a viscosidade e algumas propriedades termodinâmicas da carga foram calculadas, e havendo dados experimentais disponíveis, as propriedades dos produtos serão posteriormente estimadas. Além disso, os parâmetros das correlações estudadas deverão ser adaptadas de modo a retratar mais fielmente as características do petróleo brasileiro. Os desvios obtidos no cálculo das propriedades críticas foram superiores àqueles do cálculo da viscosidade. Este comportamento pode ser devido ao uso de correlações independentes do peso molecular.

Palavras-Chave: óleo lubrificante, viscosidade, propriedades críticas

**Abstract** – The objective of the present work is the estimation of transport and thermodynamic, aiming feed and products characterization on lube base oil production by HDR route (Group II). The main advantage of that route is its great feedstock flexibility, being able to process very heavy oil. The feedstock to be processed is a mixture of deasphalted oil and heavy gasoil. This work is part of a research project with CENPES/PETROBRAS, aiming the optimization of a vacuum distillation column, operating continuously, for the production of base lube oils. When dealing with base lube oil production, viscosity is the most relevant property, therefore, using the correlations available in the literature, viscosity and some thermodynamic properties of the feed have been estimated and having experimental data, lube oil properties will be correlated. In addition, the parameters of the correlations studied were adapted to faithfully characterize Brazilian feedstock. The deviations obtained on the estimation of the critical properties were higher than on the viscosity calculations. That behavior may be due to the non-dependence of the molecular weight on the correlations used.

Keywords: lubricating oil, viscosity, critical properties

## 1. Introdução

A estimação de propriedades termodinâmicas e de transporte é de extrema importância para o desenvolvimento e a simulação de processos, principalmente no caso da destilação, onde a separação ocorre pelo equilíbrio de fases. O cálculo correto dessas propriedades é vital para se descrever de maneira adequada o comportamento termodinâmico dos sistemas.

Devido à complexidade da composição dos óleos lubrificantes, os mesmos são modelados de acordo com as frações de hidrocarbonetos e da quantidade presente e a partir da escolha dos pseudo - componentes.

Uma condição necessária para um adequado projeto, simulação, controle e otimização dos diferentes processos existentes na indústria de petróleo é a disponibilidade de métodos ou correlações que permitam calcular ou estimar diversas propriedades físicas dos componentes, e/ou das misturas, presentes nesses processos. Para os diversos cálculos termodinâmicos, via equação de estado, envolvendo as propriedades volumétricas em diferentes fases, é necessário se dispor das seguintes propriedades: temperatura crítica ( $T_C$ ), pressão crítica ( $P_C$ ), volume crítico ( $V_C$ ), fator de compressibilidade crítica ( $Z_C$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ) e peso molecular (PM), tanto para as frações definidas como das frações não definidas plenamente.

Na prática, as propriedades físicas mais comuns e facilmente medidas são o ponto de bolha, o peso específico e o peso molecular das frações. Como consequência, diversos pesquisadores têm proposto diferentes correlações para estimar as propriedades citadas anteriormente a partir destas últimas.

As correlações disponíveis na literatura apresentam características peculiares às propriedades das cargas e produtos estudados, que para o caso de petróleo, a maioria é baseada em cargas leves e de características bastante diferentes daquelas encontradas no Brasil.

Em face disso, este trabalho se propõe a estimar as principais propriedades, utilizando as correlações empíricas encontradas na literatura, e a adaptar as mesmas às características das cargas pesadas e dos óleos lubrificantes brasileiros.

## 2. Metodologia

Várias correlações são encontradas na literatura para o cálculo de viscosidade, propriedades críticas e fator acêntrico. Neste trabalho, até o momento, foram estudadas duas correlações para o cálculo da viscosidade e três, para o cálculo das propriedades críticas. As correlações são baseadas na temperatura de ebulição, no °API ou no peso específico.

Dutt (1990) estimou as viscosidades de petróleos e de suas frações com limites de temperatura de ebulição da ordem de 90 a 266,1°C, operando na faixa de temperatura de 0 a 100°C. A correlação proposta é a seguinte

$$\ln v = A + \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

onde  $t$  é a temperatura de ebulição e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os parâmetros a serem estimados.

Outra correlação que depende da temperatura de ebulição, a equação de Mehrotra (1996) mostrou-se eficaz no cálculo da viscosidade

$$\ln[\ln(v + 0,8)] = a_1 + a_2 \cdot \ln T \quad (2)$$

onde  $T$  é a temperatura de ebulição e  $a_1$  e  $a_2$  são os parâmetros a serem estimados.

Cavett (1962) propôs diversas correlações para estimar temperatura e pressão críticas de frações de hidrocarbonetos. Essas correlações têm sido amplamente aceitas na indústria do petróleo, devido à facilidade oferecida para extrapolar os cálculos em condições superiores às utilizadas no desenvolvimento das mesmas.

As correlações são função do ponto de bolha normal e da gravidade API.

$$T_C = (a_0 + a_1 T_B + a_2 T_B^2 + a_3 API \cdot T_B + a_4 T_B^3 + a_5 API \cdot T_B^2 + a_6 API^2 \cdot T_B^2) / 1.8 \quad (3)$$

$$P_C = (b_0 + b_1 T_B + b_2 T_B^2 + b_3 API \cdot T_B + b_4 T_B^3 + b_5 API \cdot T_B^2 + b_6 API^2 \cdot T_B + b_7 API^2 \cdot T_B^2) / 14.7 \quad (4)$$

onde  $T_C$  é a temperatura crítica (K),  $T_B$  a temperatura de bolha normal (F) e  $P_C$  a pressão crítica (atm).

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros presentes nas correlações de Cavett (1962). O autor não cita nenhuma referência a qualquer dado que tenha sido usado no desenvolvimento das correlações ou até mesmo suas limitações. Ela fornece bons resultados para frações com gravidade API acima de zero ou para frações altamente naftênicas e aromáticas.

Tabela 1: Parâmetros para o cálculo de propriedades via correlação de Cavett (1962)

Prop.	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
0	768,0712	2,8290
1	1,7134	9,4120·10 <sup>-4</sup>
2	-1,0834·10 <sup>-3</sup>	-3,0475·10 <sup>-6</sup>
3	-8,9213·10 <sup>-3</sup>	-2,0876·10 <sup>-5</sup>
4	3,8891·10 <sup>-7</sup>	1,5184·10 <sup>-9</sup>
5	5,3094·10 <sup>-6</sup>	1,1048·10 <sup>-8</sup>
6	3,2712·10 <sup>-8</sup>	-4,8272·10 <sup>-8</sup>
7	0	1,3949·10 <sup>-10</sup>

Posteriormente, Kesler e Lee (1976) propuseram um conjunto de equações para estimar a temperatura crítica, a pressão crítica, o fator acêntrico e o peso molecular de frações de petróleo. As correlações são expressas em função do peso específico e do ponto de bolha (R)

$$\ln P_C = 8,3634 - \frac{0,0566}{\gamma} - \left( 0,2424 + \frac{2,2898}{\gamma} + \frac{0,1186}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-3} T_B + \left( 1,4685 + \frac{3,6480}{\gamma} + \frac{0,4723}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-7} T_B^2 + \left( 0,4202 + \frac{1,6977}{\gamma^2} \right) \cdot 10^{-10} T_B^3 \quad (5)$$

$$T_C = 341,7 + 811,1\gamma + (0,4244 + 0,1174\gamma)T_B + (0,4669 - 3,2624\gamma) \frac{10^{-5}}{T_B} \quad (6)$$

$$PM = -12272,6 + 9486,4\gamma + (4,6523 - 3,3287\gamma)T_B + (1 - 0,7708\gamma - 0,0206\gamma^2) \left( 1,3437 - \frac{720,79}{T_B} \right) \frac{10^7}{T_B} + (1 - 0,8088\gamma + 0,0223\gamma^2) \left( 1,8828 - \frac{181,98}{T_B} \right) \frac{10^{12}}{T_B} \quad (7)$$

Kesler e Lee (1976) ainda propuseram as seguintes correlações para o cálculo do fator acêntrico, que dependem da temperatura de ebulição reduzida ( $T_{Br}$ ) e do fator de caracterização de Watson ( $K_w$ ).

Para  $T_{Br} > 0,8$ :

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{Br} + \frac{(1,408 - 0,01063K_w)}{T_{Br}} \quad (8)$$

Para  $T_{Br} < 0,8$ :

$$\omega = \frac{-\ln(P_C / 14,696) - 5,92714 + 6,09648/T_{Br} + 1,28862 \cdot \ln T_{Br} - 0,1693347 \cdot T_{Br}^6}{15,2518 - 15,687/T_{Br} - 13,4721 \cdot \ln T_{Br} + 0,43577 \cdot \ln T_{Br}^6} \quad (9)$$

Visando a predição das propriedades físicas de componentes puros e de misturas, Riazi e Daubert (1980) desenvolveram uma equação empírica a dois parâmetros. - ponto de bolha normal e o peso específico. A correlação é expressa como

$$\Psi = aT_B^b \gamma^c \quad (10)$$

onde  $T_B$  é ponto de bolha normal expressa em R (K) e as constantes a, b, c, dependem do tipo de propriedade física a estimar. A Tabela 2 mostra os valores dessas constantes para diferentes propriedades físicas.

Os autores indicam que a correlação proposta é adequada para a faixa de ponto de bolha entre 38 °C e 455 °C. Sendo melhor que as demais na faixa de temperatura de ebulição entre -18 a 317°C. Sua limitação é para a temperatura de ebulição de 457°C no cálculo da pressão crítica e do peso molecular.

Posteriormente, Riazi e Daubert (1987) modificaram a correlação anterior conseguindo melhorar a acurácia, embora mantendo a simplicidade da mesma. A Equação (11) descreve a propriedade como uma função do ponto de bolha normal e a gravidade específica em condições padrão. A Tabela 3 apresenta os coeficientes utilizados nessa correlação.

$$\Psi = aT_B^b \gamma^c \exp[dT_B + e\gamma + fT_B \gamma] \quad (11)$$

Tabela 2: Constantes para o cálculo de propriedades via correlação de Riazi-Dalbert (1987)

Propriedades	Constantes		
	a	b	c
PM	$1,6607 \cdot 10^{-4}$	2,1962	-1,0164
$T_C$ (K)	1,906232	0,58848	0,3596
$P_C$ (atm)	0,054565	-2,3125	2,3201
$V_C$ (m <sup>3</sup> /kg)	$5,5667 \cdot 10^{-4}$	0,2896	-0,7666

Tabela 3: Constantes para o cálculo de propriedades via correlação (11)

Prop.	A	b	c	d	e	f
PM	573,3697	0,9747	6,51274	$9,7753 \cdot 10^{-3}$	-9,5338	$1,9991 \cdot 10^{-3}$
$T_C$ (K)	9,5234	0,8107	0,53691	$-9,3145 \cdot 10^{-4}$	-0,5444	$6,4791 \cdot 10^{-4}$
$P_C$ (atm)	$3,1532 \cdot 10^5$	-0,4844	4,086	$-8,5050 \cdot 10^{-3}$	-4,8014	$5,7490 \cdot 10^{-3}$
$V_C$ (m <sup>3</sup> /kg)	$6,0489 \cdot 10^{-5}$	0,7506	-1,2028	$-2,6422 \cdot 10^{-3}$	-0,2640	$1,9710 \cdot 10^{-3}$

Os mesmos autores propuseram uma outra correlação em função do peso molecular e do peso específico como mostra a Equação (12). A Tabela 4 mostra os coeficientes utilizados.

$$\Psi = aPM^b \gamma^c \exp[dPM + e\gamma + fPM\gamma] \quad (12)$$

Tabela 4: Constantes para a cálculo de propriedades via correlação (12)

Prop.	a	b	c	d	e	f
$T_C$ (R)	302,4444	0,2998	1,0555	$-1,3478 \cdot 10^{-4}$	-0,61641	0,0
$P_C$ (psia)	$3,0750 \cdot 10^{-5}$	-0,8063	1,6015	$-1,8078 \cdot 10^{-4}$	-0,3084	0,0
$V_C$ (ft <sup>3</sup> /lb)	$7,5287 \cdot 10^{-4}$	0,20378	-1,3036	$-2,6570 \cdot 10^{-3}$	0,5287	$2,6012 \cdot 10^{-3}$
$T_B$ (R)	3,7659	0,4017	-1,5826	$3,7741 \cdot 10^{-3}$	2,9840	$-4,2529 \cdot 10^{-3}$

Os autores sugerem utilizar a correlação anterior para valores de peso molecular na faixa de  $300 \leq PM \leq 700$  e ponto de bolha normal na faixa de 27-344 °C. De posse das correlações, as propriedades foram calculadas de acordo com as limitações de cada correlação estudada.

### 3. Resultados e Discussões

As viscosidades foram calculadas pelas correlações propostas por Dutt (1990) e Mehrotra (1996), fazendo-se a estimativa dos parâmetros presentes nas correlações.

Os dados de viscosidade utilizados neste trabalho foram obtidos no CENPES/PETROBRAS para as cargas de interesse, que é o óleo desasfaltado (90% volume) mais o gasóleo pesado.

Esses dados experimentais foram usados para a estimativa dos novos parâmetros das correlações de Mehrotra (1996) e de Dutt (1990). Os dados de viscosidade calculados por essas correlações são apresentados na Tabela 5 e a comparação entre eles pode ser visualizada nas Figuras 1 e 2, respectivamente, para Mehrotra (1996) e Dutt (1990). Nenhuma das correlações originais conseguiu retratar a viscosidade da carga estudada. Isto se deve ao fato que nos trabalhos citados, a faixa de temperatura de ebulição é muito estreita quando comparada à carga em questão (370°C).

Tabela 5 – Comparação das viscosidades calculadas por Mehrotra (1996) e Dutt (1990) com os dados experimentais, a 40, 60, 80 e 100°C

Temperatura (°C)	Viscosidade experimental, cp	Mehrotra (1996)	Dutt (1990)
40	124,4	123,997	124
60	49,783	48,569	51,128
80	24,14	23,7147	24
100	13,67	13,3509	13

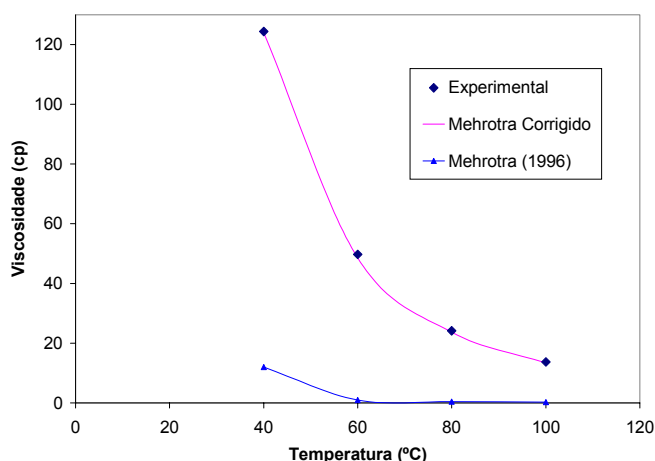


Figura 1: Comparação dos dados experimentais de viscosidade com os calculados por Mehrotra (1996)

A estimação dos parâmetros das duas correlações para cálculo das viscosidades foi realizada usando o STATISTICA 6.0. Os parâmetros estimados e que caracterizam a carga de interesse para o cálculo das viscosidades podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros estimados pelo STATISTICA para os modelos de Mehrotra (1996) e Dutt (1990)

Parâmetros	Mehrotra (1996)	Parâmetros	Dutt (1990)
A 1	21,22311	A	-4,08268
A 2	-3,41947	B	1574,496
		C	-136,149

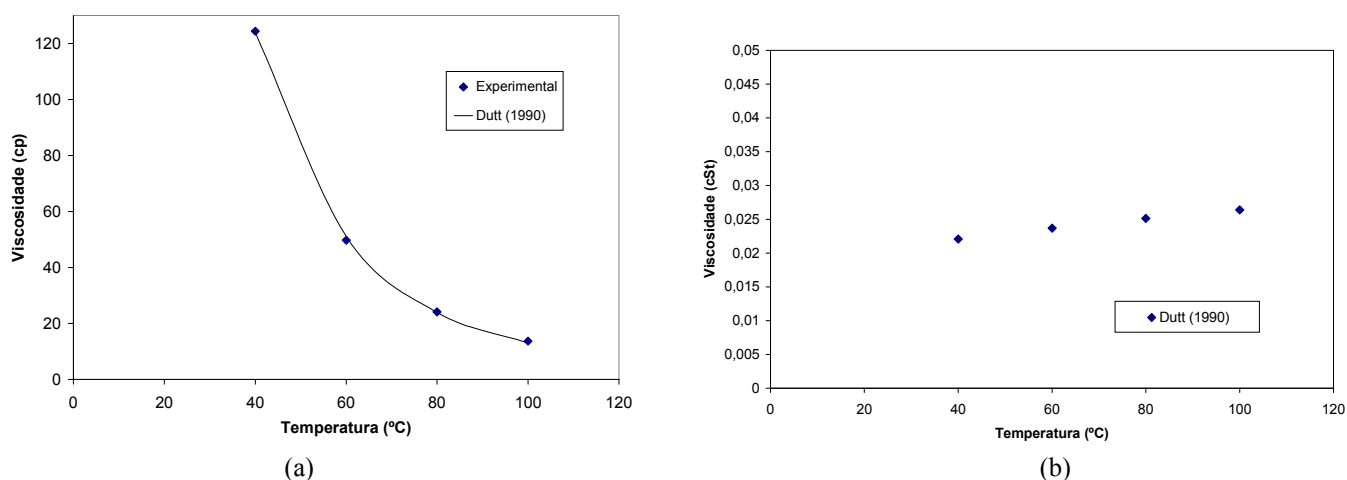


Figura 2 - Comparação dos dados experimentais de viscosidade com os calculados por (a) modelo Dutt corrigido e (b) Dutt (1990)

Além da viscosidade, propriedades como temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico foram calculadas. Para a comparação e validação das correlações a serem utilizadas, algumas simulações de uma coluna de destilação em modo contínuo foram realizadas, em um simulador comercial, utilizando os cortes que caracterizam a carga a ser utilizada no trabalho, utilizando diferentes condições de pressão e de razão de refluxo na coluna. A realização das simulações foi necessária em virtude da escassez de dados experimentais da carga envolvendo as propriedades citadas.

A Tabela 7 mostra um resumo das propriedades calculadas em comparação com as obtidas nas simulações, para dois cortes utilizados, na pressão de 5 mmHg e razão de refluxo igual a 2. Vale salientar que o mesmo comportamento foi observado para as demais simulações, envolvendo diferentes condições operacionais.

O desvio foi calculado segundo a seguinte correlação

$$D = (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}) / X_{\text{exp}} \quad (13)$$

onde  $X_{\text{exp}}$  é a variável experimental ou obtida da simulação e  $X_{\text{calc}}$  é a variável calculada pelas correlações.

Pela tabela 7, pode-se observar que as melhores correlações para o cálculo da temperatura crítica são as propostas por Cavett (1962) e Kesler (1976), com desvios variando até no máximo 20%. Os maiores desvios são encontrados para o cálculo da pressão crítica. As duas correlações utilizadas (Cavett e Kesler) não se mostraram capazes de representar as características da carga a ser testada, pois foram utilizados os parâmetros conforme propostos pelos autores, sem a adaptação para o nosso caso, o que deverá ser feito em etapas posteriores. Outra explicação para tal desvio pode estar no fato das correlações não dependerem do peso molecular das frações.

O fator acêntrico foi calculado mas, por enquanto, não pode ser comparado com os valores simulados, não havendo no momento possibilidade de validar as correlações adequadas.

Tabela 7 – Comparação dos resultados calculados pelas correlações e obtidos nas simulações

P = 5 mmHg, razão de refluxo = 2 (carga: corte 370+)						
	Carga	Erro(%)	Topo	Erro(%)	Fundo	Erro(%)
Tc(K)	937,0073	-	841,9067	-	967,1957	-
Pc(PSI)	113,3249	-	124,1219	-	99,3669	-
Tc(Riazi-K)	66,9275	92,857	63,6306	92,442	71,2802	92,630
Tc(Cavett-K)	730,57	22,032	705,022	16,259	765,548	20,849
Tc(Kesler-K)	773,22	17,480	743,67	11,668	797,435	17,552
Pc(Cavett-psi)	2,48105	97,811	2,46428	98,015	2,41002	97,575
Pc(Kesler-psi)	319,828	182,222	315,75	154,387	259,017	160,667
w(Kesler)	0,10826	-	0,24142	-	0,34543	-
P = 5 mmHg, razão de refluxo = 2 (carga: corte 589+)						
	Carga	Erro(%)	Topo	Erro(%)	Fundo	Erro(%)
Tc(K)	937,0073	-	841,9067	-	967,1957	-
Pc(PSI)	113,3249	-	124,1219	-	99,3669	-
Tc(Riazi-K)	66,902	92,860	63,624	92,443	71,267	92,632
Tc(Cavett-K)	1064,659	13,623	994,340	18,106	1087,573	12,446
Tc(Kesler-K)	840,940	10,253	819,310	2,684	881,020	8,910
Pc(Cavett-psi)	2,124	98,125	5,901	95,246	7,204	92,750
Pc(Kesler-psi)	319,033	181,520	315,528	154,208	258,678	160,326
w(Kesler)	0,108	-	0,241	-	0,345	-

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, algumas propriedades termodinâmicas, Tc, Pc e w, e de transporte, como a viscosidade, foram calculadas para cargas pesadas de petróleo, utilizando correlações existentes na literatura, que foram adaptadas ao petróleo brasileiro, realizando-se a estimação dos respectivos parâmetros. Bons resultados foram obtidos para a viscosidade e para a temperatura crítica. Altos desvios foram encontrados na predição da pressão crítica, o que reforçou a idéia da caracterização das correlações encontradas na literatura às cargas e petróleos pesados existentes no Brasil. A continuidade do trabalho envolve o uso do peso molecular para a predição das propriedades e a readaptação das correlações utilizadas, promovendo a estimação dos parâmetros para o cálculo de todas as propriedades necessárias para a carga e para os óleos lubrificantes.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, através do Programa de Recursos Humanos (PRH-13) para o Setor de Petróleo e Gás, pelo apoio financeiro e ao CENPES/PETROBRAS, pela aquisição dos dados experimentais.

#### 6. Referências

- CONIGLIO, L., TRASSY, L., RAUZY, E., Estimation of Thermophysical Properties of Heavy Hydrocarbons through a Group Contribution Based Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 5037-5048, 2000.
- DUTT, N.V.K., A Simple Method of Estimating the Viscosity of Petroleum Crude Oil and Fractions, *The Chemical Engineering Journal*, 45, p. 83-86, 1990.
- KESLER, M.G., LEE, B.I., Improve Predictions of Enthalpy of Fractions, *Hydrocarbon Processing*, p. 153-158, 1976.
- MEHROTRA, A.K., A Review of Practical Calculation Methods for the Viscosity of Liquid Hydrocarbons and their Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 117, p. 344, 1996.
- TWU, C.H., Prediction of Thermodynamic Properties of Normal Paraffins using only Normal Boiling Point, *Fluid Phase Equilibria*, 11, pp. 65-81, 1983.
- TWU, C.H., An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 16, p. 137-150, 1984.
- TWU, C.H., Internally Consistent Correlation for Predicting Liquid Viscosities of Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, p. 1287-1293, 1985.