



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

OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUÍLBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS PARAFÍNICOS VIA TERMOMETRIA E MODELAGEM TERMODINÂMICA COM UNIFAC MODIFICADO

Wellington Barbosa Júnior (MS-PRH-ANP 14), Renan Nóbrega Gadelha Queiroga,
Mairon Antônio Hosannah do Nascimento, Carlson Pereira de Souza e Osvaldo Chiavone-Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PPGEQ/NT Campus Universitário Lagoa
Nova - CEP 59072-970 Natal - RN - Brasil, wbjunior@eq.ufrn.br

Resumo – Na indústria do petróleo um grande problema encontrado é a formação de materiais sólidos durante a produção, o transporte e a estocagem de fluidos do petróleo, principalmente parafinas. Utilizou-se na maioria dos dados obtidos a técnica da termometria para a determinação da temperatura de formação de parafina, ou seja, a solubilidade da parafina em um outro solvente hidrocarboneto em função da composição. Fez-se uso da cromatografia gasosa para determinar e confirmar que o sistema hidrocarboneto leve e parafina forma soluções sólidas, aplicando um método analítico simplificado com filtração a temperatura constante e seringa de vidro. Os dados obtidos experimentalmente foram usados com o modelo de coeficiente de atividade UNIFAC modificado para representar tanto a fase líquida como a solução sólida.

Palavras-Chave: termometria; solubilidade; parafina; cromatografia

Abstract – In the petroleum industry a great problem found is the formation of solids during the production, transport and the storage, which are mainly paraffins. It was mainly used the thermometry for determination of paraffin formation, or the solubility of paraffin in the other hydrocarbon solvent as function of the composition. The gas chromatography was used to determine if the system light hydrocarbon and paraffin form solid solution, applying a simplified analytical method with thermostated filtration and glass syringe. The experimental data obtained was used with the aid of the modified UNIFAC model for representing both the liquid and solid solution phases in equilibrium.

Keywords: wax formation, thermometry, solubility, paraffin, chromatography.

1. Introdução

Na indústria do petróleo um grande problema há tempo encontrado (Goldman, 1957) é a formação de materiais sólidos, principalmente parafinas, durante a produção, o transporte e a estocagem de fluidos do petróleo. Mudanças na temperatura e pressão do óleo cru podem resultar numa vaporização das frações leves do óleo e quando isso ocorre a composição da fase líquida é alterada e pode dar início a formação de sólidos. Embora a deposição de parafina raramente seja capaz de bloquear o escoamento, em geral causam muitos problemas operacionais, como perda de carga.

A termometria foi usada para identificar o ponto de formação de parafina, resultando na solubilidade a uma determinada temperatura. Com isso pode-se determinar as curvas de solubilidade dos sistemas parafina+heptano(C_7), parafina+decano(C_{10}) e parafina+dodecano(C_{12}).

2. Procedimento Experimental

2.1. Termometria

A partir de uma composição gravimetricamente conhecida de parafina em solvente (C_7 , C_{10} ou C_{12}), essa mistura é levada até a célula de equilíbrio sob constante agitação e aquecida para que a mesma seja totalmente fundida, garantindo a homogeneidade do sistema. A Figura 1 mostra o diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados.

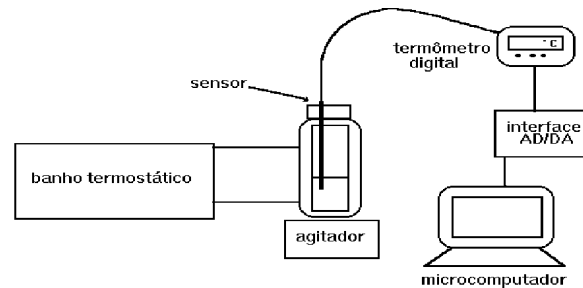


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados.

Depois que a fase líquida única é formada, programa-se o banho termostático para resfriar o sistema até uma dada temperatura inferior à do ponto de formação de parafina. Inicia-se então o monitoramento gráfico computadorizado dos dados de tempo e temperatura numa frequência de 50 Hz. No momento em que a parafina surge em fase sólida no sistema é registrada uma alteração no comportamento da temperatura em função do tempo devido à liberação de calor, já que a formação da fase sólida nestes sistemas apresenta comportamento exotérmico. A Figura 2 ilustra o resultado para um ponto obtido do sistema parafina+ C_7 e nota-se claramente o distúrbio na taxa de resfriamento causado pelo surgimento da fase sólida no sistema.

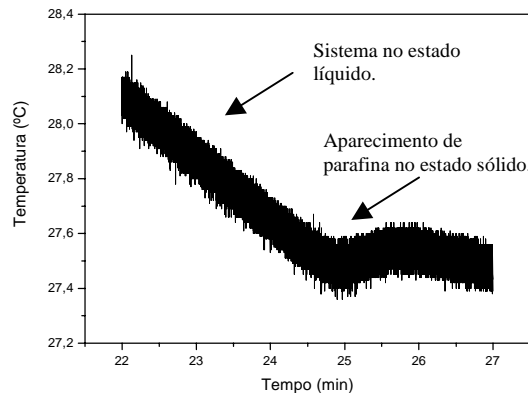


Figura 2. Comportamento típico da taxa de resfriamento do sistema parafina+ C_7 ($C_7 = 76,91\%$ em massa).

Este tipo de experimento com hidrocarbonetos mostra a versatilidade da técnica empregada, sendo de fácil utilização e interpretação dos resultados para descrever o equilíbrio sólido-líquido, inclusive de amostras de petróleo.

2.2. Separação de Fases

Utilizou-se técnica semelhante à usada por Pauly (1998) (ver Figura 3) para separar fases em equilíbrio em uma célula composta por uma seringa que é termostaticada com uma solução de composição conhecida de hidrocarboneto leve + parafina. Esta solução é levada à temperatura de fusão da parafina para garantir a homogeneidade do sistema. Então esta solução é resfriada a uma determinada temperatura abaixo da temperatura de solubilidade da parafina (determinada anteriormente por termometria), permanecendo nesta temperatura por um período de dezoito horas aproximadamente.

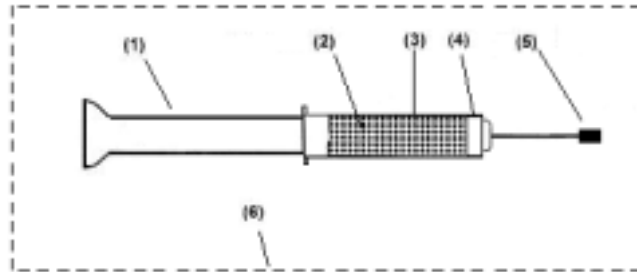


Figura 3. Célula de separação para equilíbrio sólido-líquido. (1) Pistão. (2) Duas fases em equilíbrio. (3) Célula/Seringa transparente imersa. (4) Filtro de papel com anéis o'ring e algodão. (5) Vedação. (6) Líquido termostaticado.

Após este período as fases formadas são separadas por meio do pressionamento do pistão da seringa, a fase líquida passa pelo filtro e a fase sólida fica retida. Aliquotas das fases sólida e líquida são então diluídas em heptano e preparadas para cromatografia (caracterização). Este experimento pôde confirmar que a parafina associada a um hidrocarboneto leve forma solução sólida.

3. Tratamento dos Dados Experimentais

As curvas de resfriamento obtidas a partir da metodologia empregada passaram por um tratamento matemático. Devido à sensibilidade do equipamento utilizado ocorreu o aparecimento de ruídos da ordem de 0,2 °C e o uso de um filtro matemático se tornou necessário para que se pudesse ter de forma mais nítida o ponto de aparecimento de parafina, veja Figura 3.

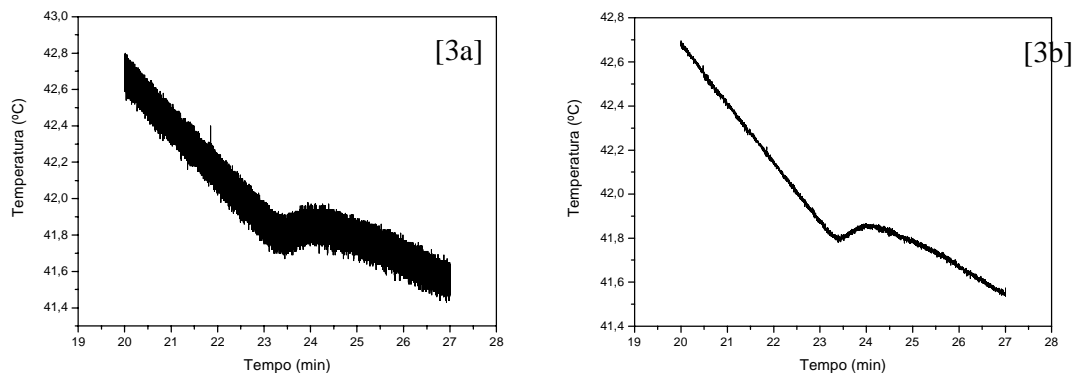


Figura 3. Análise das curvas de resfriamento obtidas, à esquerda os dados brutos (a) e a direita os dados processados (b) (parafina + C₁₂, C₁₂ = 55% em massa).

4. Modelagem Termodinâmica

O modelo de solução sólida empregado baseou-se no estudo de Won (1986), que está ilustrado na Figura 4. Won (1986) fez uso da teoria da solução regular para calcular os coeficientes de atividade necessários nas equações da fugacidade do componente i na fase líquida e sólida, f_i^l e f_i^s , respectivamente. Pelo critério de isofugacidade, citado em Michelsen (1982), o equilíbrio é dado pela seguinte igualdade: $f_i^l = f_i^s$.

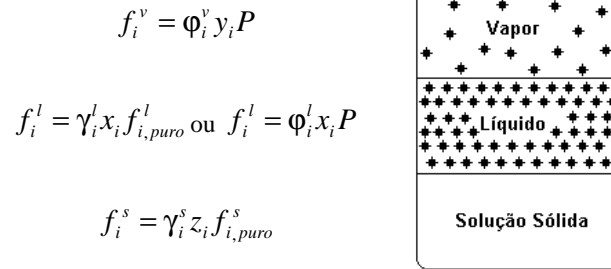


Figura 4. Diagrama esquemático do modelo de solução sólida.

A partir do ponto de fusão da parafina determinada nos experimentos, aproximadamente 56°C, foi considerado que esta parafina é composta somente por hexacosano ($C_{26}H_{54}$) e então se realizou a modelagem com base nas propriedades e correlações existentes (Won, 1986; Pedersen, 1991) conforme as Equações 1, 2 e 3 para o hexacosano.

$$T^f = 374,5 + 0,02617 \cdot PM - 20172/PM, \text{ em } K \quad (1)$$

$$\Delta h^f = 0,1426 \cdot PM \cdot T^f, \text{ em } cal/mol \quad (2)$$

$$\Delta Cp = 0,3033 \cdot PM - 4,635 \times 10^{-4} PM \cdot T, \text{ em } cal/g \quad (3)$$

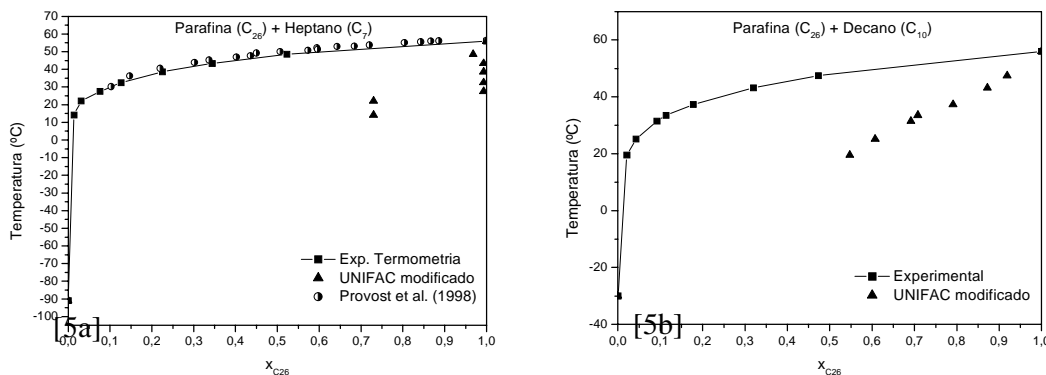
Tendo em vista que os dados foram obtidos a baixas pressões não foi usado o tratamento ϕ_i para a fase líquida. Nesse caso o cálculo da $f_{i,puro}^l$ seria realizado pela Equação 4 onde $\phi_{i,puro,i}^l(P,T)$ é determinado pela equação de estado de Peng-Robinson. No entanto, desprezando o efeito da pressão a razão das fugacidades foi calculada através das propriedades termoquímicas pela Equação 5 (Prausnitz et al., 1986). Os coeficientes de atividade foram calculados pelo modelo UNIFAC modificado (Larsen, 1986) implementado no programa GAMMA (manual IVC-SEP 8103). Foram realizadas otimizações em cada ponto experimental com o auxílio do Microsoft Excel® para determinar o valor de z_i , ou seja, fração molar da fase sólida.

$$f_{i,puro,i}^l = \phi_{i,puro,i}^l(P,T) \cdot P \quad (4)$$

$$\left(\frac{f^s}{f^l} \right)_{i,puro} = -\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta Cp_i dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta Cp_i dT \quad (5)$$

5. Resultados

Os dados experimentais obtidos a partir da termometria bem como os cálculos da fase sólida pelo modelo UNIFAC modificado encontram-se nas Figuras 5 e 6 e Tabela 1 para os sistemas parafina+ C_7 , parafina+ C_{10} e parafina+ C_{12} , respectivamente.



Figuras 5a e 5b. Representação gráfica dos pontos experimentais e calculados para os sistemas C_7 + parafina (C_{26}) [a] e C_{10} + parafina (C_{26}) [b].

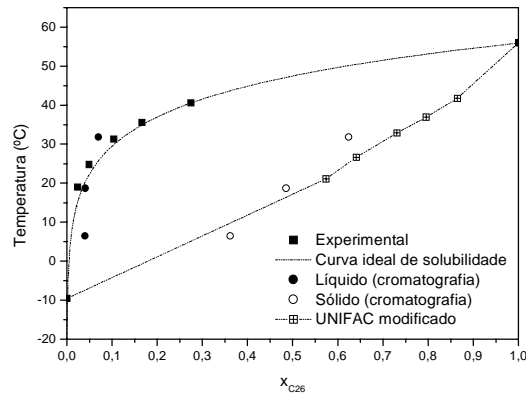


Figura 6. Representação gráfica dos pontos experimentais e calculados para o sistema C_{12} + parafina (C_{26}).

Tabela 1. Resultados obtidos experimentalmente por termometria e calculados pelo modelo UNIFAC modificado.

Sistema	Fase Líquida		Fase Sólida	
C_7 + Parafina	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado
T (°C)	x_{C_7}	$x_{C_{26}}$	z_{C_7}	$z_{C_{26}}$
56,1	0	1	0	1
48,5	0,477	0,523	0,032	0,968
43,5	0,656	0,344	0,007	0,993
38,7	0,775	0,225	0,007	0,993
32,5	0,873	0,127	0,007	0,993
27,6	0,924	0,076	0,007	0,993
22,3	0,969	0,031	0,27	0,73
14,3	0,986	0,014	0,27	0,73
-91	1	0	1	0

Sistema	Fase Líquida		Fase Sólida	
C_{10} + Parafina	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado
T (°C)	$x_{C_{10}}$	$x_{C_{26}}$	$z_{C_{10}}$	$z_{C_{26}}$
56,1	0	1	0	1
47,5	0,527	0,473	0,081	0,919
43,3	0,680	0,320	0,128	0,872
37,4	0,822	0,178	0,209	0,791
33,6	0,886	0,114	0,292	0,708
31,5	0,908	0,092	0,308	0,692
25,2	0,957	0,043	0,393	0,607
19,6	0,979	0,021	0,452	0,548
-30,0	1	0	1	0

Sistema	Fase Líquida		Fase Sólida	
C_{12} + Parafina	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado	Valores Experimentais	UNIFAC Modificado
T (°C)	$x_{C_{12}}$	$x_{C_{26}}$	$z_{C_{12}}$	$z_{C_{26}}$
56,1	0	1	0	1
41,8	0,725	0,275	0,135	0,865
37,0	0,834	0,166	0,204	0,796
32,9	0,896	0,104	0,269	0,731
26,7	0,951	0,049	0,359	0,641
21,1	0,976	0,024	0,426	0,574
-9,5	1	0	1	0

Tabela 2. Resultados obtidos por cromatografia a partir das fases sólida e líquida em equilíbrio para o sistema C₁₂ + parafina (C₂₆).

Sistema C ₁₂ + Parafina	Fase Líquida	Fase Sólida
T (°C)	z _{C₂₆}	z _{C₂₆}
31,79	0,07	0,624
18,65	0,041	0,486
6,46	0,04	0,362

Para o sistema C₁₂ + parafina foram obtidos três pontos experimentais utilizando a técnica analítica descrita no item 2.2 para confirmar a hipótese de solução sólida para sistemas contendo parafina mais um hidrocarboneto leve.

A comparação dos dados experimentais de C₇ + parafina com os dados de Provost (1998) mostrou coerência que a consideração feita para parafina utilizada ser composta somente por C₂₆ está satisfatória e não influenciou no resultado experimental, vide Figura 5. A modelagem termodinâmica aplicada representou os dados experimentais com desvio relativo médio de 8%, considerando a fase líquida ideal e cerca de 3%, usando o modelo UNIFAC modificado.

6. Conclusões

A termometria mostrou ser uma técnica eficiente para a determinação de pontos de formação de parafinas para sistemas com hidrocarbonetos, com curvas de resfriamento e aquecimento. A comparação realizada com os dados da literatura (Provost, 1998) para o sistema parafina + C₇ confirmou que os dados obtidos experimentalmente estão coerentes, apesar das simplificações realizadas. Os pontos obtidos a partir da separação de fases via cromatografia confirmaram que os sistemas do tipo hidrocarboneto leve e parafina formam solução sólida como pode ser observado na Figura 6. O modelo UNIFAC modificado representou bem os sistemas binários estudados. Vale observar que a razão das fugacidades da parafina (soluto) foi diretamente calculada a partir das propriedades termoquímicas, contudo pode-se utilizar uma equação de estado para avaliar a fugacidade da parafina na fase líquida (Lira-Galeana et al., 1996), incluindo assim a dependência com a pressão no método de cálculo.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo – ANP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro dado para a realização deste trabalho e também o uso das rotinas de cálculo do modelo UNIFAC do grupo de pesquisa IVC-SEP da Universidade Técnica da Dinamarca.

8. Referências

- GOLDMAN, M.S.; NATHAN, C.C. Prevention of paraffin deposition and plugging. US Patent Office, Nº 2817635, 1957.
- LARSEN, B.L., Ph.D. Dissertation, Technical University of Denmark, Lyngby, 1986.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.239-248, 1996.
- MICHELSSEN, M.L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v.9, n.1, p.1-19, 1982.
- PAULY, J.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J.L. Liquid–solid equilibria in a decane + multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilibria*, v.149, n.1, p.191-207, 1998.
- PEDERSEN, K.S.; SKOVBORG, P.; RONNINGSEN, H.P. Wax precipitation from North-Sea crude oils: 4. thermodynamic modeling. *Energy&Fuels*, v.5, p.924-932, 1991.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 2ª Ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1986. cap. 9.
- PROVOST, E., et al. Solubility of Some n-Alkanes (C₂₃, C₂₅, C₂₆, C₂₈) in Heptane, Methylcyclohexane, and Toluene. *Journal Chemical Engineering Data*, v.43, p.745-749, 1998.
- WON, K.W. Thermodynamics for solid-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.30, p.265-279, 1986.