



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

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS BINÁRIOS PARA COMPOSTOS NAFTÊNICOS

Jansen Dantas de Oliveira (MS-PRH-ANP 15)¹, Douglas do Nascimento Silva (MS-PRH-ANP 14)², Humberto N. M. Oliveira (DR-PRH-ANP 14)² e Osvaldo Chiavone-Filho²

¹ Universidade Estadual de Campinas, Unicamp/FEM/DEP – P.O. Box: 6052 – Campinas – 13083-970, SP, Brasil, jansen@dep.fem.unicamp.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, (UFRN), Departamento de Engenharia Química NT/PPGEQ, Campus Universitário – CEP 59072-970 – Natal – RN – Brasil, osvaldo@eq.ufrn.br

Resumo – A cada dia a exploração do petróleo fica mais competitiva, e a busca de novas tecnologias é o principal diferencial nesta corrida. O presente trabalho apresenta parâmetros de interação binária (k_{ij}) estimados, bastante úteis no processo de obtenção de um envelope de fases, e podem ser aplicados na representação do comportamento de um poço produtor de petróleo, uma vez que equações de estado cúbicas são amplamente utilizadas em simuladores de processos comerciais. A determinação dos parâmetros cobriu sistemas contendo compostos naftênicos. A coleta dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi realizada basicamente no banco de dados DDB (Dortmund Data Bank). O programa utilizado para a determinação dos parâmetros foi o KIJPOLY, onde o mesmo pode utilizar várias equações de estado, sendo escolhida a equação de Peng-Robinson original e a equação de Peng-Robinson modificada com as constantes de Mathias-Copeman para o parâmetro atrativo,

Palavras-Chave: Parâmetros Binários; Compostos Naftênicos; Simulação; Processo; Equação de Estado.

Abstract – Every day the petroleum exploration becomes more competitive, and thus the search for new technologies is needed. The present work gives binary interaction parameter (K_{ij}), so useful on phase envelope representation, and may be applied to better describe a oil well producer behavior, once equations of state are widely used in commercial process simulators. The parameter determination comprehends of systems containing naftenic compounds. The vapor-liquid equilibrium data were collected in the data bank DDB (Dortmund Data Base). The program used on the parameter estimation was KIJPOLY, which may be used for several equations of state, although the chosen one was the Peng-Robinson Equation in the original form and also the Peng-Robinson equation modified with the Mathias-Copeman constants for the attractive term.

Keywords: Binary Parameter, Naftenic Compounds, Simulation, Process; Equation of State.

1. Introdução

Com o atual nível de competitividade industrial, em especial na indústria do petróleo, a busca por novas tecnologias e técnicas mais precisas tem se tornado o diferencial deste setor. Aqui podemos citar como um gargalo tecnológico o conhecimento preciso das propriedades de substâncias em equilíbrio em um reservatório.

Antes que um projeto seja posto em execução, são realizados diversos estudos, projetos e simulações, visando minimizar ao máximo a possibilidade de erro. A precisão dos dados utilizada nas simulações é de vital importância. Para que uma simulação possa representar uma condição é necessário que esta simulação disponha de dados confiáveis, que possam representar de forma satisfatória as condições reais de operação.

O presente trabalho, teórico-computacional, consiste na coleta de dados de sistemas binários naftênicos, tanto no laboratório como na literatura, testes termodinâmicos de consistência destes dados e a estimativa de parâmetros binários de interação, chamados de K_{ij} , para as regras de mistura das equações de estado encontradas nos simuladores, visando a obtenção de dados de maior precisão.

2. Objetivos

O petróleo brasileiro tem uma característica naftênica, tendo como principais componentes o metilciclopentano, ciclohexano, dimetilciclopentano e metilciclohexano, entre outros. Estes predominam na maioria dos gasóleos, óleos lubrificantes e fornecem gasolina de alto grau de octanagem.

O objetivo do presente trabalho é determinar parâmetros de interação binária entre compostos presentes em misturas binárias dos principais compostos formadores destes óleos, permitindo assim um melhor conhecimento das propriedades termodinâmicas em equilíbrio de fases. Este estudo visa descrever melhor estas propriedades nas condições dos reservatórios.

3. Fundamentação Teórica

3.1. Coleta de Dados e Teste de Consistência

Os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) foram coletados da literatura e obtidos experimentalmente em nosso laboratório. Com a finalidade de formar uma base de dados confiável foi realizado um teste de consistência dos dados, baseado na equação de Gibbs-Duhem. Os dados são ditos consistentes quando apresentam comportamento compatível entre os dados experimentais e modelos termodinâmicos, ou seja, se um dado experimental específico apresentar determinado desvio de um modelo termodinâmico conhecido, todo o conjunto de dados experimentais deverá apresentar desvio semelhante, quando isto acontece, diz-se que os dados são consistentes. Este teste visa garantir que os dados utilizados na obtenção dos parâmetros de interação binária K_{ij} sejam consistentes e confiáveis, para que não sejam gerados parâmetros inconsistentes, incapazes de auxiliar na descrição das propriedades termodinâmicas da mistura. O programa CONSIST foi utilizado para realizar o teste de consistência dos dados. Este programa utiliza a equação de Gibbs-Duhem e as constantes de Antoine dos compostos em questão.

As equações de estado cúbicas descrevem de forma insatisfatória o comportamento de misturas binárias, pois as mesmas não conseguem determinar as interações existentes entre as moléculas componentes da mistura. Se medirmos P , T , x_1 e y_1 para uma mistura binária teremos as informações necessárias para a estimação de parâmetros em um modelo, usando a energia livre de excesso (G^E).

A forma da integral da equação de Gibbs-Duhem usada para dados isobáricos ELV está representada pela equação 1.

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 - \int \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (1)$$

3.2. Equilíbrio de Fase

Existem muitas maneiras de determinar se as fases em equilíbrio termodinâmico em um reservatório são líquidas ou gasosas. Uma dessas maneiras é caracterizar a fase gasosa no reservatório, e efetuar o cálculo “flash” sob o ponto de orvalho (de acordo com o diagrama esquemático da figura 1). A composição calculada do líquido formado por uma pequena queda na pressão pode então ser comparada com a composição experimental da fase óleo. Se houver uma boa relação entre as duas composições, estas estarão em equilíbrio termodinâmico.

A figura 1 mostra um diagrama esquemático de produção para determinar se um reservatório de gás está em equilíbrio com um reservatório líquido.

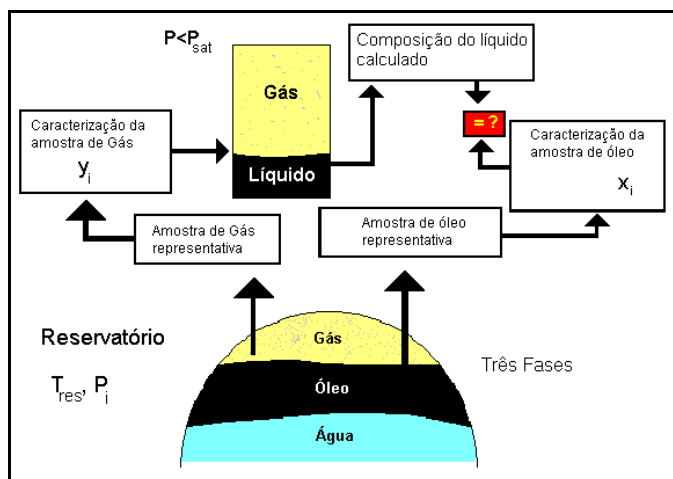


Figura 1 – Diagrama esquemático de produção de gás

3.3. Uma Maneira de Determinar a Fase em Equilíbrio

Um critério para o equilíbrio termodinâmico em um sistema fechado de temperatura uniforme, T , e pressão, P é a isofugacidade (a fugacidade do componente i na fase de líquida é igual a fugacidade do componente i na fase vapor). A isofugacidade também ocorre no valor máximo de energia livre, porém o programa elimina esta solução, restando apenas a solução desejada. O coeficiente de fugacidade do componente i , é introduzido, e a condição de equilíbrio se torna, $x_i \phi_i^l P^l = y_i \phi_i^v P^v$, para todos componentes i . Onde x_i e y_i são frações molares nas fases líquida e vapor, respectivamente. P_l e P_v são as pressões nas duas fases.

O coeficiente de fugacidade é calculado com as equações de estado. Assumindo-se que as pressões na fase líquida e na fase gasosa são iguais, i.e. P_l e P_v e as constantes de equilíbrio, K_i , são introduzidas, como mostra a equação 02.

$$K_i^{\text{exp}} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} = K_i^{\text{calc}} \quad (2)$$

A produção é mostrada na figura 2, onde uma amostra de gás é selecionada, caracterizada, e o coeficiente de fugacidade pode ser calculado para cada componente na fase vapor para a pressão inicial do reservatório, P_i , e temperatura do reservatório, T_{res} .

A fase óleo-óleo tem o mesmo procedimento, como mostra a figura 2. O coeficiente de fugacidade depende da equação de estado, temperatura, pressão e composição.

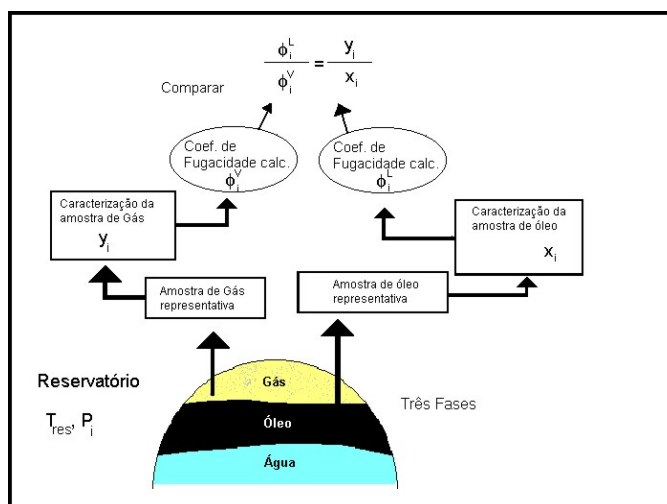


Figura 2 – Comparação da constante de equilíbrio experimental e calculada para cada componente.

No lado direito da equação, é calculada a constante de equilíbrio, a qual é função da temperatura, pressão e composição para cada componente. O lado esquerdo da equação representa a constante de equilíbrio experimental, a qual

depende de dados experimentais. Repete-se o procedimento para as diversas frações e se a equação é obedecida, a fase gasosa e a fase óleo estão em equilíbrio.

4. Metodologia

4.1. Coleta de Dados e Teste de Consistência

Os dados foram coletados basicamente no banco de dados DDB (Dortmund Data Bank). A coleta de dados abrangeu os compostos presentes no petróleo naftênico e apenas sistemas binários foram explorados.

A coleta de dados totalizou 108 sistemas binários. Após uma triagem, agrupamento de sistemas, cujos compostos são iguais, e dos testes de consistência totalizamos um total de 25 sistemas confiáveis e consistentes. Os sistemas binários selecionados estão apresentados na tabela 1.

4.3. Parâmetros Binários

O programa utilizado para a determinação dos parâmetros foi o KIJPOLY. Este programa permite a utilização de diversas equações de estado. A equação escolhida foi a de Peng-Robinson pura (3) (equação 3 no programa), e a equação de Peng-Robinson com o auxílio das constantes de Mathias-Copeman (4 e 5) (equação 41 no programa).

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (3)$$

Onde os parâmetros a e b são agora para a mistura. Para obter estes parâmetros de mistura começamos com os parâmetros a e b para os componentes puros obtidos de quaisquer dados de componentes puros ou as correlações generalizadas e então usamos as seguintes regras de mistura.

$$a = \sum_{i=1}^{\xi} \sum_{j=1}^{\xi} y_i y_j a_{ij} \quad (4)$$

$$b = \sum_{i=1}^{\xi} y_i b_i$$

Onde a_{ii} e b_i são os parâmetros para o componente puro i , e

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (5)$$

Aqui o novo parâmetro k_{ij} , conhecido como o parâmetro de interação binária, foi introduzido para obter um melhor arranjo nos cálculos, em mistura, das Equações de Estado. Este parâmetro é encontrado ajustando-se a equação de estado para dados de mistura (normalmente dados de equilíbrio líquido-vapor). Este parâmetro absorve toda a interação existente entre as moléculas constituintes da mistura binária.

O programa requer como dados de entrada para a estimativa de parâmetros a pressão (bar), a temperatura (K) e as composições das fases líquida (x_i) e vapor (y_i). Após executar o programa, o arquivo de saída contém além dos parâmetros, os desvios percentuais em P e absolutos em y_1 .

5. Resultados

Os sistemas cujos compostos eram os mesmos foram agrupados para a determinação de um único parâmetro. Assim, o número de sistemas diminuiu para 25 e de acordo com o planejado foram gerados 2 parâmetros para maioria dos sistemas, totalizando 46 parâmetros de interação binária. Para alguns sistemas as constantes de Mathias-Copeman não estavam disponíveis, assim só foram possíveis gerar parâmetros com a equação de Peng-Robinson pura.

A tabela 1 mostra os parâmetros K_{ij} para todos os sistemas estudados. Os sistemas que apresentam asterisco na tabela não apresentam as constantes de Mathias-Copeman disponíveis (Chiavone et al., 2001). Em geral, os desvios apresentados em termos de pressão foram baixos com exceção dos sistemas Ciclopenteno + Ciclopentano (quando não são consideradas as constantes de Mathias-Copeman, se considerarmos as mesmas o desvio apresentado é baixo), sistema Tetraclorometano* + Ciclohexano (uma vez que não dispomos das constantes de Mathias-Copeman para o tetraclorometano, o que mostra a necessidade do conhecimento das mesmas), sistema Heptano + Metilciclohexano (ao qual não encontramos explicações plausíveis para os desvios apresentados).

Os parâmetros binários podem ser utilizados em simuladores que descrevam as propriedades termodinâmicas de misturas envolvendo estes compostos visando a obtenção de resultados mais compatíveis com o comportamento real apresentado por estas substâncias em condições de reservatório.

Tabela 1 – Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para sistemas hidrocarbonetos com naftênicos.

Sistemas	nº de pts	Equação	K ₁₂	Delta P (%)	Delta Y
Pentano + Ciclohexano	30	3	-0,00021	0,31	0,0080
		3, 4 e 5	0,00074	0,22	0,0035
Hexano + Ciclohexano	111	3	-0,00647	1,02	0,0088
		3, 4 e 5	-0,00434	0,54	0,0024
Ciclohexano + Heptano	186	3	-0,01432	1,74	0,0074
		3, 4 e 5	-0,00492	0,55	0,0024
Octano + Ciclohexano	30	3	-0,01485	0,23	0,0020
		3, 4 e 5	-0,01448	0,17	0,0022
Heptano + Metilciclohexano	63	3	-0,03047	11,71	0,0170
		3, 4 e 5	-0,03734	11,44	0,0213
2,2,4-Trimetilpentano + Metilciclohexano	24	3	0,00746	2,04	0,0116
		3, 4 e 5	-0,00011	1,54	0,0061
Octano + Etilciclohexano	45	3	-0,01692	2,41	0,0354
		3, 4 e 5	-0,00362	0,58	0,0242
Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	30	3	-0,01716	0,77	0,0054
		3, 4 e 5	-0,01235	0,12	0,0025
Metilciclopentano + Ciclohexano	5	3	0,00207	1,21	0,0052
		3, 4 e 5	0,00374	1,01	0,0032
Hexano + Metilciclopentano	53	3	0,00013	1,14	0,0024
		3, 4 e 5	-0,00590	1,09	0,0044
Pentano + Metilciclopentano	46	3	0,00389	0,66	0,0072
		3, 4 e 5	0,00386	0,64	0,0095
Ciclohexano + Metilciclopentano	9	3	-0,00120	0,15	0,0054
		3, 4 e 5	0,00352	0,79	0,0064
Heptano + Metilciclohexano	27	3	0,00038	0,79	0,00702
		3, 4 e 5	-0,00271	0,16	0,00203
Ciclohexano + Metilciclohexano	23	3	-0,00311	2,01	0,01902
		3, 4 e 5	-0,00309	1,31	0,01579
Tetraclorometano* + Metilciclohexano	18	3	0,01004	0,69	0,01202
Hexano + Metilciclohexano	35	3	0,00521	0,73	0,00764
		3, 4 e 5	-0,00015	0,31	0,00349
Pentano + Metilciclohexano	49	3	0,00675	1,70	0,00711
		3, 4 e 5	0,00313	1,27	0,00499
2,4-Dimetilpentano + Metilciclohexano	18	3	0,00857	0,75	0,00438
		3, 4 e 5	0,00442	0,55	0,00269
Tetraclorometano* + Ciclohexano	119	3	0,07477	12,72	0,14348
Ciclohexano + Ciclohexeno	16	3	0,00026	0,22	0,00741
		3, 4 e 5	0,00001	0,15	0,00675
Ciclohexano + 2,2,4-Trimetilpentano	32	3	-0,01616	0,68	0,00419
		3, 4 e 5	-0,01236	0,11	0,00251
Ciclohexano + 1-Octeno	12	3	-0,00873	0,69	0,00235
		3, 4 e 5	-0,00306	0,34	0,00213
Ciclopentano + Tetraclorometano*	33	3	0,00094	0,87	0,00477
Ciclopenteno + Ciclopentano	11	3	-0,10372	19,86	0,07318
		3, 4 e 5	0,00514	0,24	0,00117
Ciclopentadieno* + Ciclopentano	11	3	0,01402	0,68	0,00355

6. Conclusão

Os resultados foram bastante satisfatórios. A diferença nos resultados de cada parâmetro obtido ocorre devido ao uso das constantes de Mathias-Copeman demonstrada na utilização das equações 3, 4 e 5. A equação que faz uso das constantes de Mathias-Copeman gera resultados de melhor qualidade devido à correção feita na equação de Peng-Robinson.

Os baixos desvios apresentados pela grande maioria dos sistemas, permite a utilização destes parâmetros de interação binária para a descrição das propriedades termodinâmicas de misturas envolvendo estes compostos. Esta descrição das propriedades permite um melhor conhecimento das condições de equilíbrio em um reservatório, facilitando o estudo das técnicas de extração deste óleo. A metodologia de cálculo empregada também se mostrou bastante confiável, podendo ser utilizada para a determinação de novos parâmetros para outros sistemas de maior complexidade e importância.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a cooperação do grupo de pesquisa de termodinâmica do departamento de engenharia química da UFRN por toda a colaboração dada durante a pesquisa, ao programa PRH 14 da ANP pelo auxílio financeiro que tornou possível este trabalho e também o uso das rotinas de cálculo do grupo de pesquisa IVC-SEP da Universidade Técnica da Dinamarca.

8. Bibliografia

- CHIAVONE-FILHO, O.; TERRON, L.R.; AMARAL FILHO, P.G.; SILVA, D.N. Alpha Function for the Peng-Robinson and van der Waals Equations to a Series of Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemical Research*, USA, v. 40, p. 6240-6244, 2001
- GMEHLING, J, "Dortmund Data Bank". ELV, ELL, ESL, EGL, etc, DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Alemanha, 1995.
- KNUDSEN, K., *Phase Equilibria and Transport of Multiphase Systems*, Danmarks Tekniske Højskole, 1992.
- SANDLER, S. I., *Chemical and Engineering thermodynamics*, Segunda edição, editora Wiley, 1989.
- SEGURA, H., et.all., Phase equilibria in the systems cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane and 1,1-dimethylethyl ether + cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane at 94.00 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 2000, 45, 600-605.
- SHREVE, R.N., e BRINK, J.A.jr., *Indústrias de Processos Químicos*, Editora Guanabara Dois, 4ª Edição, 1997.
- SMITH, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., 1996. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5ª edição, McGraw-Hill.
- SENGERS, J.V., KAYSER, R.F., PETERS, C.J., WHITE JR., H.J. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, 1st. edition, Elsevier Science, 2000.