

EXPERIMENTOS NUMÉRICOS NA MODELAGEM TERMODINÂMICA DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA EM DUTOS

Blass. Leandro

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico,
28630-050 – Nova Friburgo, RJ, Brasil
lblass@iprj.uerj.br

Vasconcellos. João Flávio Vieira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico,
28630-050 – Nova Friburgo, RJ, Brasil
jflavio@iprj.uerj.br

Platt. Gustavo Mendes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico,
28630-050 – Nova Friburgo, RJ, Brasil,
gmplatt@iprj.uerj.br

Resumo: O transporte de óleo parafínico através de dutos em águas profundas é caracterizado de acordo com as características intrínsecas do petróleo e mudanças na temperatura e pressão. Geralmente, a temperatura da água é cerca de 4°C e a temperatura do óleo é superior a 70 °C, assim, uma transferência de calor intensa ocorre através das paredes do conduto. Quando o óleo atinge uma temperatura chamada TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) a formação e deposição de cristais de parafina se iniciam, causando alterações na reologia do óleo, alterando as condições termodinâmicas e, então, a solubilidade das frações de alcanos presentes no óleo, principalmente para os componentes com cadeias lineares e alto peso molecular. Neste trabalho, apresentamos alguns experimentos numéricos para o equilíbrio sólido-líquido, a fim de obter frações de fase (sólidas e líquidas) da composição de cada fase em equilíbrio. Em nossa abordagem, foi utilizado um modelo multi-solid, enquanto as propriedades da fase líquida foram calculados usando a equação de Peng-Robinson de estado com clássico regras de mistura (van der Waals). Os resultados numéricos do modelo a uma dada composição são comparados com os dados experimentais fornecidos pela literatura.

1. Introdução

Fluidos de petróleo são compostos de um grupo diversificado de espécies, sendo os chamados petróleos parafínicos caracterizados por ter uma quantidade elevada de parafinas. É de grande interesse das indústrias conhecerem essa dependência dos componentes da mistura com a temperatura. Neste cenário, várias pesquisas se concentram principalmente na determinação da temperatura de aparecimento do primeiro cristal da parafina (TIAC). Esse estudo é limitado apenas nas propriedades que são responsáveis por modificar a reologia da mistura, a certas condições de temperatura e pressão pontuando em que estado à mistura se encontra [1–4].

A maneira de solucionar o problema seria prever antes que ocorra a cristalização e agir preventivamente. Um modelo termodinâmico com boa acuracidade, capaz de prever a formação de cera em uma mistura submetida a condições ambientes diferentes usando informações apenas da composição da mistura, é uma ferramenta de grande interesse para solucionar problemas de deposição [3], [5].

O modelo termodinâmico neste trabalho tem como objetivo quantificar a composição da mistura na fase líquida e sólida após a deposição da parafina, como função da temperatura. Essa classe de modelos tem algumas aplicações, descritas em [3–5].

Foi Lira-Galeana et al. [3] quem deu origem ao modelo *multisolid*, que assume que a fase sólida é composta de múltiplas fases imiscíveis, considerando cada fase como um componente.

2 - Equilíbrio Termodinâmico Sólido-Líquido em Misturas de Petróleo

Para haver o equilíbrio entre a fase sólida e líquida de uma mistura de petróleo com n -componentes, a teoria da termodinâmica apresenta alguns critérios, conhecidos como critérios de equilíbrio [6]. As equações de equilíbrio sólido - líquido para um sistema fechado com temperatura e pressão conhecidas são caracterizadas pelas Eq. (1), que representam igualdade das temperaturas entre as fases (equilíbrio térmico), pressões (equilíbrio mecânico) e dos potenciais químicos (energias livres de Gibbs parciais molares, quando se considera uma mistura) para todos os componentes em ambas as fases

$$\begin{aligned} T_S &= T_L \quad (I) \\ P_S &= P_L \quad (II) \\ \mu_i^S &= \mu_i^L \quad (III) \end{aligned} \quad (1)$$

O subscrito i representa cada componente da mistura. A condição para equilíbrio químico (III), para ser aplicada exige o cálculo dos potenciais químicos. Para o processo de cálculo dos potenciais químicos dos n componentes da mistura, será expresso em função das variáveis envolvidas nas condições para o equilíbrio de fases. Esse potencial é a energia de Gibbs representado pela função $G[f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_n)]$ no qual a equação pode ser escrita em termos extensivos, de acordo com a Eq.(2), [6]

$$dG = VdP - SdT + \sum_i^n \mu_i dn_i \quad (2)$$

A partir dessas definições podemos obter a fugacidade de um componente i na mistura, através da Eq.(3)

$$G_i = \mu_i = RT \cdot \ln f_i + \lambda_i(T) \quad (3)$$

onde, G_i é a energia de Gibbs parcial molar do componente i , $\lambda_i(T)$ é uma função que depende da temperatura, e é específica para o componente i numa fase qualquer, R é a constante dos gases. Se substituir a definição de fugacidade de um componente numa mistura Eq. (3) na Eq. (1), qual representa o equilíbrio entre as fases sólido - líquido, temos Eq.(4)

$$RT \cdot \ln f_i^L + \lambda_i(T) = RT \cdot \ln f_i^S + \lambda_i(T) \quad (4)$$

Podemos então representar de outra forma (mais adequada) o critério para equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas, tem-se a igualdade das fugacidades, Eq. (5)

$$f_i^L = f_i^S \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad (5)$$

Os coeficientes de fugacidades podem ser calculados através das equações cúbicas de estado combinadas com as regras de mistura de van der Waals. Neste trabalho será usado para a fugacidade do sólido a definição encontrada em [3].

2.1 - Modelo Termodinâmico

A modelagem termodinâmica faz uso de modelos que possam representar fenômenos de equilíbrio de fases; neste trabalho deseja-se então uma representação de deposição de cera nas condições de transporte dos reservatórios. Os modelos em geral assumem que os componentes que precipitam da fase líquida formam uma fase sólida. Neste trabalho o modelo utilizado assume que cada sólido é descrito com um componente imiscível [1].

Em estudos experimentais feitos conclui-se que a precipitação de cera em sistemas com múltiplos componentes no caso uma mistura de óleo produz uma massa sólida que contém componentes mutuamente imiscíveis [3], [7]. Também se observou que a solubilidade de cada uma das espécies de precipitação é uma forte função da temperatura. Em Lira-Galeana *et al.*[3], relata-se que um procedimento que pode ser mais realístico, com base nos experimentos surgiu o modelo termodinâmico que deve basear-se no seguinte: (a) as espécies precipitadas a partir do petróleo bruto consistem essencialmente de componentes puros que não se misturam com as outras fases sólidas após a precipitação; e (b) o número dos componentes que precipitam na forma de sólidos puros são determinados através de análise da estabilidade de fases. O modelo foi desenvolvido baseado em algumas nas observações por Lira-Galeana *et al* [3] denominado modelo termodinâmico *multisolid* para cálculos de precipitação de ceras [3]. A Figura 1 representa o modelo.

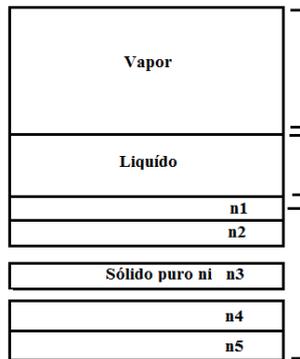


Figura 1: Modelo para precipitação de parafina *multisolid*

A Figura 1 representa uma ilustração de n-componentes em um recipiente já separado contendo uma fase vapor, uma fase líquida e diversas fases sólidas imiscíveis. Na Figura 2 é representada a precipitação de componentes imiscíveis.

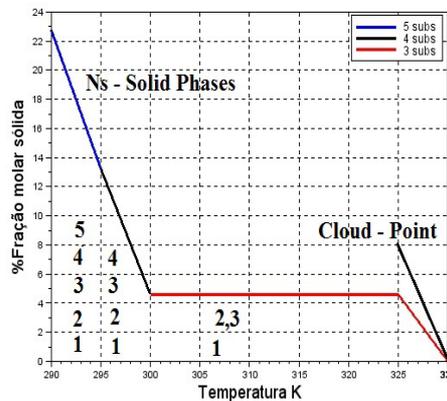


Figura 2 : Precipitação de componentes imiscíveis, abaixo do ponto de precipitação

Na Figura 2 a precipitação se dá como uma função da temperatura, para um sistema multicomponente, como resultados numéricos deste trabalho usando os dados da Tabela 1 que indica a quantidade de fases sólidas em função da temperatura. O cálculo da estabilidade de análise é dado por [3], um componente da mistura existe ou pode existir no estado sólido se a condição da Eq. (6) for satisfeita

$$f_i(P, T, z) - f_{i,pure}^S(P, T) \geq 0 \quad i = 1, \dots, c. \quad (6)$$

onde, $f_i(P, T, z)$ é a fugacidade do componente i da alimentação da composição molar z , assim fazendo essa análise os componentes que cumprem a solução iram precipitar.

2.1 – Equação de Estado de Peng - Robinson

Peng e Robinson desenvolveram uma nova equação de estado a Eq. (7) para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos [8]

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bV - b^2} \quad (7)$$

A Eq. (7) pode ser escrita como um polinômio cúbico Eq. (8)

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (8)$$

onde,

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}; \quad B = \frac{bP}{RT}. \quad (9)$$

Para determinar o valor de a e b da equação de Peng-Robinson (PR) foi usado o método do ponto crítico, dependendo apenas das propriedades críticas dos componentes Eqs.(10)

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c}; \quad b(T_c) = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (10)$$

A fugacidade para mistura foi calculado pela equação PR para mistura seguindo, porém a Eq.(8), e as Eqs (9), é calculada pela Eq.(11)

$$\ln \phi_i(P, T, x) = \frac{b_i}{b}(z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2\sum_i x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{z + 2,414B}{z - 0,414B} \right) \quad (11)$$

A fugacidade do componente na fase sólida foi calculada pela Eq. (12),[5]

$$f_{pure,i}^S(P, T) = f_{pure,i}^L(P, T) \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} \right] \quad (12)$$

onde, $f_{pure,i}^L(P, T)$ é estimado por PR, Δh é a variação da entalpia, R é a constante universal dos gases, ΔC_p a capacidade calorífica. T^f é a temperatura de fusão e, Δh^f a entalpia de fusão e ΔC_p a capacidade calorífica. Porém, existem equações ajustadas para essas variáveis [3], [7], [9]. A temperatura de fusão para parafinas é dada por [9]

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617M_i - 20172 / M_i \quad (13)$$

onde, T^f esta em Kelvin, M_i é o peso molecular g/mol para cada componente i . A entalpia de fusão Δh^f foi utilizada por Pedersen *et al* (1991) é dada pela Eq.(14)

$$\Delta h_i^f = 0,1426M_i T_i^f \quad (14)$$

onde, Δh^f é dado em calorias/mole. A capacidade calorífica ΔC_{pi} é dada por [7] Eq.(15)

$$\Delta C_{pi} = 0,3033M_i - 4,635 \cdot 10^{-4} M_i T \quad (15)$$

onde, ΔC_{pi} esta em calorias/(mole.K).

2.1 – Modelo *Multisolid*

Após o calculo de estabilidade Eq. (6) o modelo é basicamente a igualdade das fugacidades Eq. (16) e os balanços materiais.

$$f_i^L(P, T, x_i^L) - f_{i,pure}^S(P, T) \geq 0 \quad i = (c - c_s + 1), \dots, c \quad (16)$$

O balanço material para os componentes que não precipitam é dado por Eq. (17), [3]

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=(c-c_s+1)}^c n_j^s / F \right] = 0 \quad i = 1, \dots, (c - c_s) \quad (17)$$

onde, n_j^s é o número de moles da fase sólida j e F o número de moles da alimentação. Considerando que todas as fases sólidas são puras o balanço material para os componentes que precipitam resulta na Eq. (18)

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=(c-c_s+1)}^c n_j^s / F \right] - n_i^s / F = 0 \quad i = (c - c_{s+1}), \dots, c - 1, c > 1 \quad (18)$$

Nessas condições existem $(c + c_s)$ equações e $(c + c_s)$ incógnitas. As incógnitas dos componentes c são os x_i^L e dos c_s os n_j^s . O sistema de equações não lineares, resolvido é $(c + c_s)$. Para resolver o sistema foi usado o método numérico de Newton-Raphson e a implementação de uma algoritmo em linguagem *scilab* 5.3.

2.2 – Propriedades Consideradas

A composição qual foi realizada as análises e cálculos estão representadas na Tabela 1, [1].

	Fração molar z	Pureza
n-C ₁₀	0,66650	>99,0
n-C ₁₈	0,10570	>99,0
n-C ₁₉	0,09540	99,0
n-C ₂₀	0,08641	99,0
n-C ₃₄	0,01716	>98,0
n-C ₃₅	0,01546	>99,5
n-C ₃₆	0,01337	>98,0

Tabela1: Composição de alimentação (%massa) do sistema

As outras propriedades estão disponíveis na literatura e são conhecidas, algumas delas foram obtidas em [10], representadas na Tabela 2.

n	Substancia	Tc/k	Pc/Kpa	Peso molecular g/mol	ω
1	n-Decano	617,7	2013	142,90	0,44949
2	n-Octadecano	748,2	1301	254,49	0,68289
3	n-Nonadecano	760,1	1247	268,52	0,70734
4	n-Eicoseno	771,4	1198	282,55	0,73124
5	n-Tetratriacontane	884,0	865	478,92	1,00842
6	n-Pentatriacontane	890,0	855	492,96	1,02512
7	n-Hexatriacontane	896,0	845	506,97	1,04150

Tabela 2: Propriedades usadas no equilíbrio de fases

onde, T_c é a temperatura crítica, P_c pressão crítica ω o fator acêntrico para cada substancia.

3 – Resultados

Foi usado de dados para validar o programa que calcula o equilíbrio sólido-líquido de misturas pelo modelo *multsolid* (*Mult*) [3]. Os dados calculados foram comparados com experimentais (*Exp*) obtidos em [11] usando para isso a mesma composição e propriedades termodinâmicas. Foi considerado o erro absoluto (*Erro_abs*) para a análise dos resultados e validação do código. A fração molar resultante da fase líquida esta representada na Tabela 3.

Fração molar na fase líquida de cada componente									
	299.15 K			303.15 K			308.15 K		
Mistura	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>
n-C ₁₀	0,6981	0,7014	0,0033	0,6981	0,6965	0,0016	0,6964	0,6892	0,0072
n-C ₁₈	0,1107	0,1068	0,0039	0,1107	0,1071	0,0036	0,1105	0,1054	0,0051
n-C ₁₉	0,1006	0,0975	0,0031	0,1000	0,0972	0,0028	0,0992	0,0957	0,0035
n-C ₂₀	0,0903	0,0879	0,0024	0,0903	0,0874	0,0029	0,0896	0,0860	0,0036
n-C ₃₄	0,0002	0,0036	0,0034	0,0002	0,0059	0,0057	0,0087	0,0102	0,0015
n-C ₃₅	0,0003	0,0018	0,0015	0,0003	0,0035	0,0032	0,0013	0,0076	0,0063
n-C ₃₆	0,0005	0,0011	0,0006	0,0005	0,0024	0,0019	0,0021	0,0059	0,0038

Tabela 3: Composição da fase líquida no equilíbrio a 101,3 kPa

A Tabela 3 representa os dados experimentais obtidos por [11] com os obtidos na simulação computacional, com as mesmas propriedades termodinâmicas.

Fração molar da fase sólida dos componentes que precipitaram									
	299.15 K			303.15 K			308.15 K		
Mistura	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>	<i>Mult</i>	<i>Exp</i>	<i>Erro_abs</i>
n-C ₁₀	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-C ₁₈	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-C ₁₉	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-C ₂₀	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
n-C ₃₄	0,3730	0,3649	0,0081	0,3727	0,3287	0,0440	0,3727	0,2947	0,0780
n-C ₃₅	0,3361	0,3335	0,0026	0,3360	0,3459	0,0099	0,3360	0,3459	0,0099
n-C ₃₆	0,2908	0,3016	0,0108	0,2911	0,3254	0,0343	0,2911	0,3594	0,0683

Tabela 4: Composição da fase sólida no equilíbrio a 101,3 kPa

A Tabela 4 representa as frações na fase sólida comparadas com os dados experimentais obtidos por [11].

4 – Considerações Finais

A estrutura computacional desenvolvida é uma ferramenta útil para simulações numéricas, principalmente para a simulação do fluxo de óleo.

O modelo *multisolid* o qual assume cada fase sólida como componentes imiscíveis, tem inúmeras vantagens; inicialmente, as fases sólidas que tendem a precipitar são determinadas por um simples teste de estabilidade. O modelo termodinâmico é baseado apenas em equações de estado e balanços materiais. A aplicação do presente método para diversas misturas de petróleo confirma o que já se poderia esperar, que os componentes de maior peso molecular, precipitariam mesmo em altas temperaturas. A Figura 2 representa essa afirmação, para a temperatura de 290 K, 5 componentes imiscíveis estão na fase sólida, com 295K, 4 componentes um já estaria solúvel, a partir 295 K só 3 componentes estão na fase sólido até 325 K, pois, com 330 K todas as substancias estão solúveis na fase líquida, isso pode se da pelo fato dessas substancias seguirem uma série homóloga. Os *Erro_abs* na fase sólida obtiveram os tais resultados devido à camada de sólido ser extremamente pequena.

A implementação do modelo não possui um grau de complexidade elevado, podendo ser considerado simples. Através dos dados obtidos conclui-se que o modelo apresenta resultados satisfatórios, principalmente para a fase líquida, o que permite ser usado a fins de aplicações em equilíbrio das fases.

Referências

- [1] A. Duarte, A. Stragevitch, and S. Lucena, “Modelo termodinâmico para deposição de parafina,” XV COBEQ & IICBTERMO, vol. 2, p. 6, 2003.
- [2] E. Burger, T. Perkins, and J. Striegler, “Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline,” Journal of Petroleum Technology, no. June, p. 1075-1086, 1981.
- [3] C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, and J. M. Prausnitz, “Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures,” AIChE Journal, vol. 42, no. 1, pp. 239-248, Jan. 1996.
- [4] Z. Jeirani, Thermodynamic Investigation of Wax Precipitation : Oil and Gas Systems, 1 nd., vol. 1. 2010, p. 88.
- [5] A. Firoozabadi, Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. 1999, p. 373.
- [6] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering, 1nd ed. 1985, p. 686.
- [7] S. K. Pederson, P. Skovborg, and H. P. Roenningsen, “Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling,” Energy & Fuels, no. 5, pp. 924-932, 1991.
- [8] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, “A New Two-Constant Equation of State,” Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 15, no. 1, pp. 59-64, Feb. 1976.
- [9] K. Won, “Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures,” Fluid Phase Equilibria, vol. 53, pp. 377-396, 1989.
- [10] E. Lemmon and A. Goodwin, “Critical Properties and Vapor Pressure Equation for Alkanes C_nH_{2n+2}: Normal Alkanes with $n \leq 36$ and Isomers for $n = 4$ Through $n = 9$,” Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 29, no. 1, 2000.
- [11] J. Coutinho, C. Dauphin, J. . Daridon, P. Baylère, and M. Potin-Gautier, “Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems,” Fluid Phase Equilibria, vol. 161, no. 1, pp. 135-151, Jul. 1999.