

DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA DETERMINAR O EQUILÍBRIO SÓLIDO - LÍQUIDO DE ÓLEO PARAFÍNICO

Matheus Caneda Correia¹

Everson Jonatha Gomes da Silva²

Anderson Luís Jeske Bihain³

Leandro Blass⁴

Resumo:

A modelagem termodinâmica e computacional é uma ferramenta indispensável neste cenário, uma vez que, se bem conduzida, é capaz de prever em quais condições a deposição desses compostos irá ocorrer no interior do duto. Este trabalho objetiva a elaboração de um software para o problema de precipitação de ceras geradas pela transição de fase em misturas de óleos parafínicos. Neste momento da pesquisa será considerado o modelo de coeficiente de atividade de UNIFAC e o método numérico de Newton-Raphson Multivariável. A fase sólida é caracterizada pelo modelo multisólido. A previsão de formação de fase sólida é inicialmente determinada por um teste de estabilidade termodinâmica. Posteriormente, o sistema de equações não lineares que caracteriza o equilíbrio termodinâmico e as equações de balanço material é resolvido numericamente. A validação dos resultados é realizada comparando com dados experimentais. No presente trabalho o software é utilizado para o cálculo de duas misturas, apresentando resultados comparados aos experimentais, já oferecendo graficamente o diagrama sólido-líquido.

Palavras-chave: Deposição de ceras, Modelo multisólido, Equilíbrio sólido-líquido, Software

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA DETERMINAR O EQUILÍBRIO SÓLIDO - LÍQUIDO DE ÓLEO PARAFÍNICO

¹ Aluno de graduação. matheuscanedacorreia@gmail.com. Autor principal

² Docente. eversonsilva@unipampa.edu.br. Co-autor

³ Docente. andersonbihain@unipampa.edu.br. Co-autor

⁴ Docente. leandroblass@unipampa.edu.br. Orientador

DESENVOLVIMENTO DE UM *SOFTWARE* PARA DETERMINAR O EQUILÍBRIO SÓLIDO - LÍQUIDO DE ÓLEO PARAFÍNICO

1 INTRODUÇÃO

O interesse em se estudar os mecanismos responsáveis pelo entupimento de dutos em produção, ou seja, a deposição de hidrocarbonetos é uma demanda principalmente das indústrias produtoras de derivados de petróleo, agregando ferramentas como modelos de predição e *softwares* para prever em determinadas condições e propriedades do óleo o que poderá acontecer, e de forma direta diminuir os custos operacionais das futuras instalações. Estudos sobre os mecanismos e modelos de predição de deposição de parafina podem ser encontrados em (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996).

A modelagem termodinâmica e computacional é uma ferramenta indispensável neste cenário, uma vez que, se bem conduzida, é capaz de prever em quais condições a deposição desses compostos irá ocorrer no interior do duto (ainda que se baseie como é o caso desta pesquisa, em condições de equilíbrio termodinâmico). (GHANAEI *et al.*, 2007).

Este trabalho objetiva a elaboração de um *software* para o problema de precipitação de ceras geradas pela transição de fase em misturas de óleos parafínicos. Neste momento da pesquisa será considerado o modelo de coeficiente de atividade de UNIFAC e o método numérico de Newton-Raphson Multivariável. A fase sólida é caracterizada pelo modelo multisólido (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). A previsão de formação de fase sólida é inicialmente determinada por um teste de estabilidade termodinâmica. Posteriormente, o sistema de equações não lineares que caracteriza o equilíbrio termodinâmico e as equações de balanço material é resolvido numericamente. A validação dos resultados é realizada comparando com dados experimentais.

2 METODOLOGIA

A modelagem do problema de precipitação de hidrocarbonetos é dada pelas equações de equilíbrio sólido-líquido e pelas relações de balanços materiais para cada componente (entre as fases sólida e líquida). O modelo que caracteriza a fase sólida multisólido admite que cada fase sólida seja imiscível, foi proposto por Lira- Galeana *et al.*, (1996). O primeiro passo para a solução do problema é a aplicação de um teste de estabilidade termodinâmica, de maneira a verificar-se quais componentes devem aparecer na fase sólida. O teste de estabilidade pode ser encontrado em (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996 e GHANAEI *et al.*, 2007).

O problema do equilíbrio de fases via abordagem multisólido pode ser resolvido via modelos de coeficiente de fugacidade para a fase líquida, ou seja:

$$\hat{\phi}_i^L P x_i^L - f_{\text{puro},i}^S(T, P) = 0, \quad i = ((c - c_s) + 1) \dots c \quad (1)$$

onde, $\hat{\phi}_i^L$ refere-se á fugacidade de um componente i da fase líquida (na mistura) (calculada aqui pela equação de estado de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1976), P é a pressão e T é a temperatura do sistema. A fração molar em fase líquida é representada por x_i^L , c indica o número de componentes do sistema e c_s denota o número de substâncias que apresentam

coexistência sólido-líquido (ou seja, os hidrocarbonetos que precipitam). A fugacidade do componente i expressa por f_i , o sobrescrito s denotando a fase sólida.

O problema também pode ser resolvido através de modelos de energia livre de Gibbs em excesso (também conhecidos como modelos de coeficientes de atividade). Assim, a relação de equilíbrio é expressa por:

$$f_{\text{puro},i}^L \gamma_i^L x_i^L - f_{\text{puro},i}^S(P,T) = 0, \quad i = ((c - c_s) + 1) \dots c \quad (2)$$

onde, γ_i representa o coeficiente de atividade para um componente i na fase líquida (foi usada diversas abordagens para obtê-lo como descrito em seguida). O subscrito L significa a fase líquida. Para resolver o sistema devem ser considerados os balanços de massa existentes entre as fases sólida e líquida. O balanço material para os componentes que não estão em fase sólida é dado por (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996):

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=((c-c_s)+1)}^c n_j^s / F \right] = 0 \quad i = 1 \dots (c - c_s) \quad (3)$$

onde z_i representa os componentes da composição global, n_j^s é o número de mols da substância j na fase sólida (uma das incógnitas do problema). F é a vazão molar de alimentação (foi considerado $F=1$). O balanço material para os componentes que não precipitam é expresso (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996):

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=((c-c_s)+1)}^c n_j^s / F \right] - n_i^s / F = 0, \quad i = ((c - c_s) + 1) \dots c, \text{ com } c_s > 1 \quad (4)$$

O primeiro conjunto de equações (1) e (2) representa a igualdade das fugacidades para os componentes que coexistem nas fases líquida e sólida. Nessas condições existem $c + c_s$ equações dadas pelas Equações (1)-(4) e $c + c_s$ incógnitas. As incógnitas são os x_i^L (c incógnitas) e os n_j^s (c_s incógnitas). A dimensão do sistema de equações não lineares resolvido é $c + c_s$. A fugacidade de sólido $f_{\text{puro},i}^S$ foi obtida pela equação (NAZAR *et al.*, 2005):

$$\frac{f_{\text{puro},i}^S}{f_{\text{puro},i}^L} = \exp \left[\begin{aligned} & -\frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^{tr}} \right) + \frac{0,3033}{R} M_i \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) \right) \\ & - \frac{0,0004635}{2R} M_i \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} + T - 2T_i^f \right) \end{aligned} \right] \quad (5)$$

O subscrito f indica propriedade de fusão. O $\Delta H_{f,i}$ é a variação da entalpia de fusão do componente i , T_i^f é a temperatura de fusão para o componente i , M_i é a massa molar do componente i em (g/mol), $\Delta H_{tr,i}$ é a entalpia de transição do componente i e T_i^{tr} é a temperatura transição do componente i . A temperatura de transição refere-se a uma transição

sólido-líquido que ocorre antes da fusão (e é inferior à temperatura de fusão, obviamente). A temperatura de fusão para parafinas é dada por (WON, 1989).

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617M_i - 20172 / M_i \quad (6)$$

A temperatura de transição é dada pela expressão proposta por (NICHITA *et al.*, 2001):

$$T_i^{tr} = 366,39775 + 0,03609M_i - \frac{20879}{M_i} \quad (7)$$

Diversas expressões de entalpia de fusão foram abordadas e combinadas, estão bem detalhadas em (BLASS, 2015).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dada uma composição molar (ou mássica) global sob especificação de temperatura e pressão, serão apresentados resultados pelo *software* validados com dados experimentais da literatura (COUTINHO *et al.*, 1999). Para cada mistura M₁ e M₂ misturas de hidrocarbonetos será calculado o percentual sólido-líquido de massa da parafina. A Tabela 1 representa as propriedades dos componentes de cada mistura ao qual foi usada para validar o software.

Tabela 1 – Propriedades dos hidrocarbonetos

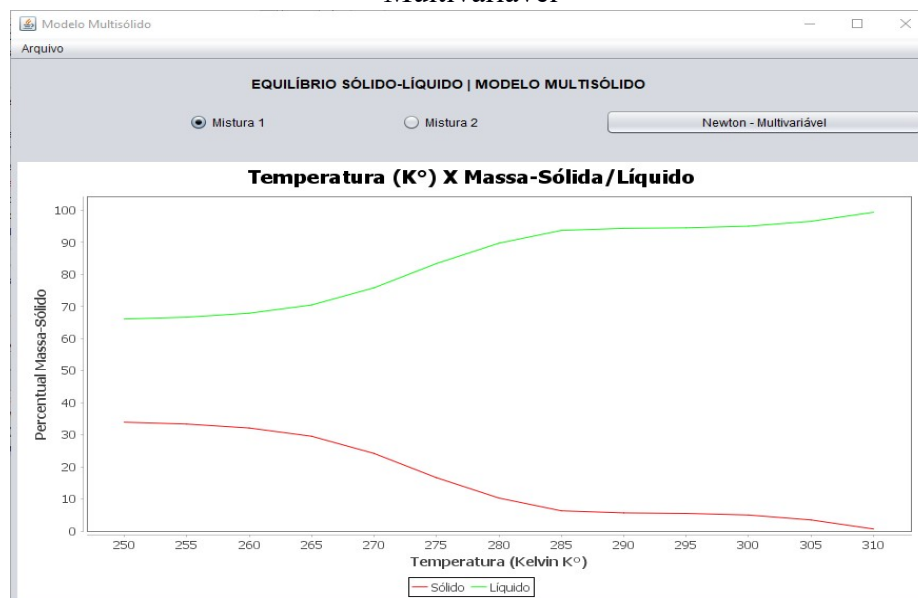
Componentes	M1			M2		
	T _c /K ^a	P _c /Mpa ^b	Ω	T _c /K ^a	P _c /Mpa ^b	Ω
n-C ₁₀	617.7	2.013	0.44949	617.7	2.013	0.44949
n-C ₁₈	748.2	1.301	0.68269	748.2	1.301	0.68269
n-C ₁₉	758.1	1.210	0.70734	758.1	1.210	0.70734
n-C ₂₀	771.4	1.198	0.73124	771.4	1.198	0.73124
n-C ₂₁	782.1	1.155	0.75445	782.1	1.155	0.75445
n-C ₂₂	792.2	1.116	0.77700	792.2	1.116	0.77700
n-C ₂₃	----	----	----	801.9	1.082	0.79895
n-C ₂₄	----	----	----	811.1	1.051	0.82032
n-C ₂₅	----	----	----	819.9	1.023	0.84115
n-C ₂₉	----	----	----	851	936	0.91961
n-C ₃₀	----	----	----	858	919	0.93813
n-C ₃₁	----	----	----	865	903	0.95625
n-C ₃₂	872	889	0.97400	872	889	0.97400
n-C ₃₃	878	877	0.99138	878	877	0.99138
n-C ₃₄	884	865	1.00842	884	865	1.00842
n-C ₃₅	890	855	1.02512	890	855	1.02512
n-C ₃₆	896	845	1.04150	896	845	1.04150

Fonte: LEMMON, 2000.

A validação dos modelos foi realizada com as composições M₁ e M₂ (ver Blass, 2015). Os resultados obtidos foram comparados com os experimentais, ou seja, para a pressão de 101300pa constante e variação de temperatura em Kelvin proposta, 260K até 310K, com variação de 5k° os resultados apresentados pelo *software* seguem nas Figuras 1 e 2. A Figura 1 representa a composição da M₁ com componentes, representados na Tabela 1, como já foi

mencionado, os códigos já foram validados, queremos aqui criar uma *software* para que seja usado com porta de entrada para outros programas e problemas de escoamento, por exemplo.

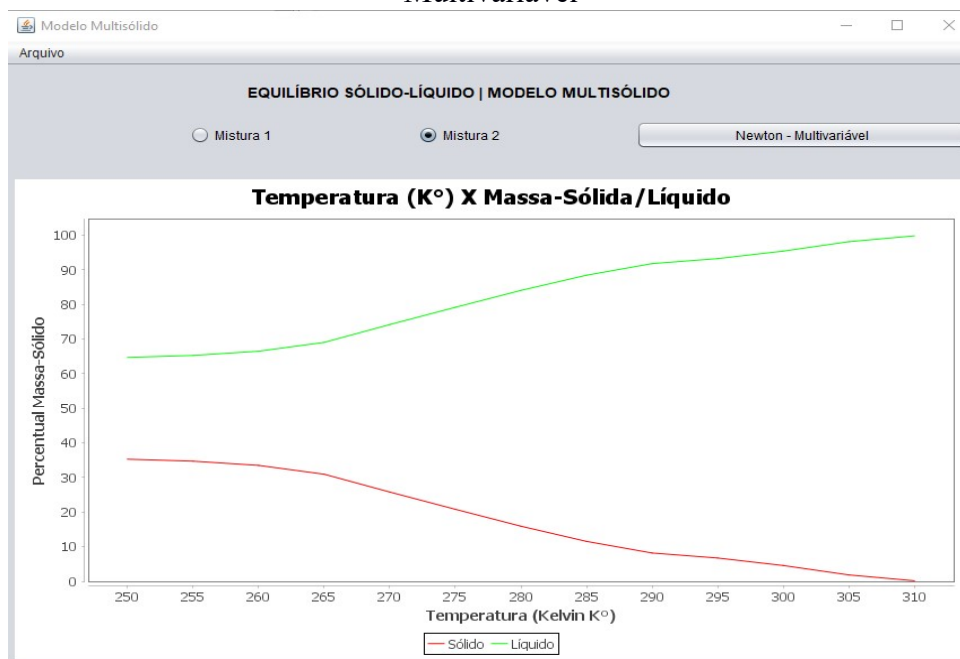
Figura 1: Percentual Sólido-Líquido para a mistura M1 utilizando método de Newton-Multivariável



Fonte: do autor, 2018.

A Figura 2 representa a composição da M₂ com 17 componentes, representados na Tabela 1, fica claro nas figuras a influencia da temperatura ao longo do eixo na vertical.

Figura 2: Percentual Sólido-Líquido para a mistura M2 utilizando método de Newton-Multivariável



Fonte: do autor, 2018.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como visto o *software* para as misturas M1 e M2 apresentam resultados coerentes aos obtidos experimentalmente, já oferecendo graficamente o diagrama sólido-líquido de fácil visualização. Os resultados apresentados no tópico anterior indicaram que o *software* desenvolvido é confiável e de fácil uso e junto da linguagem utilizada no desenvolvimento, Java, apresenta uma ótima perspectiva de aprimoramento das funcionalidades e ao fim um registro de software.

Um passo seguinte para o *software* é usar de métodos de convergência global para resolver o sistema não linear resultante, tornando mais robusto quando houver uma quantidade expressiva de componentes. É desconhecido pelos autores algo parecido na literatura, ou seja, o desenvolvimento de um *software* específico para esse tipo de problema, ele também poderá ser usado como forma de prever a deposição de ceras sendo acoplados a hidrodinâmica de certo sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLASS, L. **Experimentos numéricos para deposição de parafinas com modelo multisólido**, Tese de Doutorado em Matemática Aplicada, IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, p.115, 2015.

COUTINHO, J.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J.; BAYLÈRE, P.; POTIN-GAUTIER, M. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems, **Fluid Phase Equilibria**, v.161,n.1, p.135–151, 1999.

GHANAEI, E.; ESMAEILZADEH, F.; KALJAH, J. New multi-solid thermodynamic model for the prediction of wax formation, **International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.1, n.5, p.52–57, 2007.

LEMMON, Eric W.; GOODWIN, A. R. H. Critical properties and vapor pressure equation for alkanes $C_n H_{2n+2}$: Normal alkanes with $n \leq 36$ and isomers for $n = 4$ through $n = 9$. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 29, n. 1, p. 1-39, 2000.

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.

NAZAR, A. R. S.; DABIR, B.; ISLAM, M. R. A Multi-Solid Phase Thermodynamic Model for Predicting Wax Precipitation in Petroleum Mixtures, **Energy Sources**, v.27, p.173–184, 2005.

NICHITA, D.; GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures. **SPE Production and Facilities**, v.16, p.2550-256, 2001.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.15, n.1, p.59–64, 1976.

WON, K. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v.53, p.377–396, 1989.