

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Paulo Cesar
Souza dos Santos e aprovada
pela comissão julgadora em 12.05.1994.

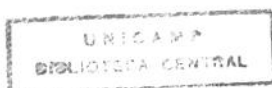
R S Mohamed
ORIENTADOR

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

Precipitação de Parafina em Misturas de Petróleo :
Medidas Experimentais e
Modelagem Termodinâmica

Autor : Paulo Cesar Souza dos Santos
Orientador : Rahoma S. Mohamed, Ph. D.

Maio, 1994

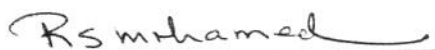


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

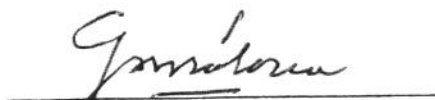
A dissertação "Precipitação de Parafina: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica", elaborada por Paulo Cesar Souza dos Santos e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pela Sub-Comissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 12 de Maio de 1994

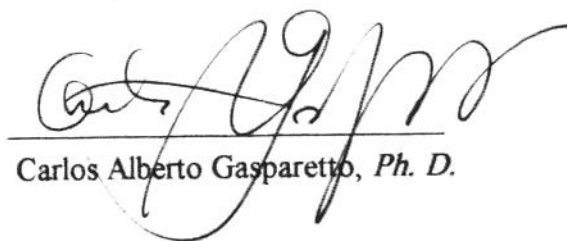
BANCA EXAMINADORA



Rahoma S. Mohamed, *Ph. D.*



Gaspar Maldonado, *Ph. D.*



Carlos Alberto Gasparetto, *Ph. D.*

À Lygia e Carolina,
acima de tudo

AGRADECIMENTOS

À Deus, por colocar Seu braço para me proteger sempre que me empurra aos abismos, para que eu conheça o poder de vôo que possuo.

À D. Izabel , minha mãe, por me ensinar a perseverança.

À minha família, pelo apoio constante.

Ao Prof. Rahoma, pelo caminho árduo, porém compensador, que me fez trilhar a fim de realizar este trabalho.

Aos professores da UNICAMP, pelo conhecimento adquirido.

À PETROBRÁS, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos funcionários da UNICAMP e da PETROBRÁS, pela compreensão e agilidade em providenciar tudo o que lhes foi solicitado.

Aos técnicos das Divisões/Setores do Cenpes:

DILOT / SETRAF

DIQUIM / SETAV e SEQUOR

DIPOL / SEPOL

DIGER / SEAREV

DITER / SEPRES

que prestaram um inestimável auxílio na obtenção e interpretação de resultados experimentais para este trabalho.

Ao Eng. Antônio Cláudio França Correa, por uma orientação precisa, no momento exato.

Ao Eng. Celso Nepomuceno Agra, pelo crédito e confiança em mim depositados, além do apoio em momentos difíceis.

NOMENCLATURA

Letras Minúsculas

a - atividade

- constante da equação de estado de B-W-R
- constante da variação da capacidade calorífica com o peso molecular e a temperatura

b - constante da equação de estado de B-W-R

- constante da variação da capacidade calorífica com o peso molecular e a temperatura

c - constante da equação de estado de B-W-R

d - constante da equação de estado de B-W-R

f - fugacidade de um composto puro

\hat{f} - fugacidade de um composto numa mistura

h^f - calor de fusão

h^v - entalpia de vaporização

m - massa

n - número de componentes numa mistura

n - número de moles de um composto

x - fração molar numa determinada fase da mistura

u^v - energia de vaporização

z - fração molar global da mistura

Letras Maiúsculas

A_0 - constante da equação de estado de B-W-R

B_0 - constante da equação de estado de B-W-R

C_0 - constante da equação de estado de B-W-R

CN - número de átomos de carbono em um componente ou fração

C_p - capacidade calorífica à pressão constante

FW - fração em massa

G - energia de Gibbs

GS - densidade (60°F/60°F)

H - entalpia

K - constante de equilíbrio termodinâmico

K_w - fator de caracterização de Watson

L - representação da fase líquida ou sua fração na mistura, em termos molares

N - número total de moles numa mistura

P - pressão

PM - peso molecular

$PMFP$ - peso molecular de uma fração pesada das misturas

PSL - parâmetro de solubilidade na fase líquida

PSS - parâmetro de solubilidade na fase sólida

R - constante dos gases

- razão de coeficientes de atividade

S - representação da fase sólida ou sua fração na mistura, em termos molares

- entropia

T - temperatura

$T.I.D.$ - temperatura inicial de dissolução

$T.P.P.$ - temperatura de precipitação da parafina

U - energia interna

V - volume

Z - fator de compressibilidade

Obs. 1. Quando a representação das funções termodinâmicas aparecer sublinhada, estará se referindo ao valor extensivo da referida propriedade - que depende da dimensão do sistema.

2. Será utilizada uma barra sobre a letra que expressa uma propriedade de uma mistura para indicar ao seu valor molar parcial, relativo à variação na propriedade com uma variação infinitesimal no número de moles de um determinado componente.

Letras Gregas

- α - uma determinada fase
- β - constante da equação de estado de B-W-R na forma reduzida
- δ - parâmetro de solubilidade
- Δ - compreende a variação de uma propriedade entre duas condições
- ϕ - fração volumétrica
- γ - coeficiente de atividade
 - constante da equação de estado de B-W-R
- λ - função da temperatura, somente
- μ - potencial químico
 - viscosidade aparente
- Σ - expressão do somatório de várias parcelas
- χ - parâmetro de interação molecular
- ω - fator acêntrico

Subscritos

- b - refere-se ao processo de ebulição
- c - referente à condição crítica de uma certa propriedade
- i - referente a um componente de uma mistura
 - condição inicial de uma propriedade
- m - refere-se à uma propriedade relativa à mistura
 - refere-se ao valor médio de uma propriedade
- n - referente ao n-ésimo componente de uma mistura
- O - referente à uma propriedade global da mistura
- P - refere-se à uma fração pesada das misturas
- r - refere-se à forma reduzida de uma certa propriedade
- T - refere-se ao valor total de uma propriedade

Sobrescritos

- C - refere-se à parcela configuracional de uma determinada propriedade
- Ex - refere-se à uma propriedade em excesso
- f - refere-se ao processo de fusão
- ID - refere-se ao comportamento ideal
- L - refere-se à fase líquida
- S - refere-se à fase sólida
- R - refere-se à parcela residual de uma determinada propriedade
- (r) - referente à uma propriedade relativa à uma substância de referência
- v - refere-se ao processo de vaporização até o estado de um gás ideal
- 0 - refere-se à um estado padrão
 - referente ao estado de um gás ideal
- (0) - referente à uma propriedade de um componente como substância simples
- (1) - referente ao desvio no valor de uma propriedade relativa à uma substância simples

RESUMO

O aparecimento e o desenvolvimento da fase sólida na solução líquida de uma mistura de petróleo podem ocorrer quando ela é submetida à baixas temperaturas. Essa fase sólida, formada pelos componentes com maior peso molecular, pode causar sérios problemas operacionais, podendo até mesmo impedir a produção da mistura. Daí a importância de saber antecipadamente como isso pode ocorrer para uma determinada mistura com composição conhecida.

O presente trabalho é estudado esses fenômenos com base numa modelagem termodinâmica, para obter uma forma de calcular as principais propriedades que caracterizam o equilíbrio entre as fases sólida e líquida de uma mistura de petróleo. Essas propriedades correspondem à temperatura de precipitação da fase sólida - denominada *parafina* (T.P.P.), e à fração mássica de uma mistura que precipita abaixo dessa temperatura. Comparando-se os valores calculados com os reais dessas propriedades, obtidos experimentalmente, pode ser julgada a precisão da modelagem adotada.

O emprego de técnicas experimentais precisas possui então importância fundamental em estudos como o que é aqui desenvolvido. Não apenas para obter os dados que serão comparados aos valores que foram calculados dessas propriedades, como também aqueles que serão utilizados na modelagem termodinâmica para seu cálculo. No presente trabalho, são apresentadas as principais técnicas à serem empregadas na obtenção desses dados.

Na determinação da T.P.P. de algumas misturas utilizadas nos experimentos realizados para o presente trabalho foram empregadas as técnicas da viscosimetria e da calorimetria de varredura diferencial. Essas misturas foram consideradas por apresentarem sérios problemas operacionais em seus sistemas de produção.

Comparando os resultados calculados aos obtidos experimentalmente, ficou demonstrada a superioridade do modelo que supõe possuírem ambas as fases um comportamento não-ideal. A Teoria das Soluções Regulares deve ser utilizada para representar essa não-idealidade, que é expressa em função dos coeficientes de atividade dos componentes em ambas as fases. A capacidade preditiva do modelo pode ser melhorada se forem feitos alguns ajustes à dados precisos da fração sólida que precipita à baixas temperaturas. A técnica experimental com essa finalidade que é apresentada merece uma maior investigação, bem como outras que sejam identificadas para o mesmo fim.

ABSTRACT

The appearance and development of a solid-phase in the liquid solution of a petroleum fluid can occur when it is subjected to low temperatures. The solid phase - formed by high molecular weight components - may cause serious operational problems that can even lead to an interruption of the mixture production. Hence, it is important to predict the way it happens for a mixture with known composition.

The objective of the present work is to study these phenomena using a thermodynamic modeling, to provide a way of calculating the main characterizing properties for the equilibrium between the existing solid and liquid phases of a petroleum mixture. The properties of interest are the temperature at which the solid-phase - named *wax* - precipitates (W.P.T.), and the solid fraction that precipitates below this temperature. Comparing the calculated values of these properties to the experimentally obtained ones, one can judge the precision of the adopted modeling.

The use of accurate experimental techniques is then of fundamental importance in studies like the one developed in this work. Not only for obtaining the data to be compared to the calculated property values, but also the data used by the thermodynamic models. The main experimental techniques used for obtaining all these data are presented and discussed.

The W.P.T.'s of some mixtures used in this study were determined by viscometry and differential scanning calorimetry techniques. These mixtures are being considered due to operational problems which occurred in their production systems.

A comparison between the calculated and the experimental results revealed the superiority of the model that assumes non-ideal behavior of both phases. The Regular Solution theory can be considered useful for representing this non-ideality, which is expressed in terms of the activity coefficients for the components in both phases. The model predictive capacity could be improved by fitting to accurate solid fraction data at low temperatures. The experimental technique regarding this property determination presented in this work deserves closer attention, as much as others that could be identified for the same use.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE APÊNDICES	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv

Capítulo

I.	INTRODUÇÃO.....	1
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
III.	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO SÓLIDO-LÍQUIDO EM MISTURAS DE PETRÓLEO	20
IV.	TEORIAS PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO- LÍQUIDO	27
	Teoria das Soluções Ideais	
	Constantes de Equilíbrio	
	Teoria das Soluções Poliméricas	
	Desenvolvimento	
	Constantes de Equilíbrio	
	Teoria das Soluções Regulares	
	Desenvolvimento	
	Constantes de Equilíbrio	
V.	MISTURAS DE PETRÓLEO	38
	Composição Molar	
	Caracterização dos Componentes	

Capítulo		Página
VI.	PROPRIEDADES DOS COMPONENTES Temperaturas de Fusão Calores de Fusão Propriedades Críticas e Fator Acêntrico Volumes e Parâmetros de Solubilidade	49
VII.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS Cromatografia em Fase Gasosa Destilação Crioscopia Cristalização com Solvente Viscosimetria Calorimetria de Varredura Diferencial Microscopia Sob Luz Polarizada Ressonância Nuclear-Magnética	61
VIII.	DADOS EXPERIMENTAIS Amostras Utilizadas Composição em Massa Propriedades da Fração Pesada Temperaturas de Precipitação da Parafina Frações Sólidas Pontos de Fluidez	80
IX.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM Temperaturas de Precipitação da Parafina Frações Mássicas Solidificadas à Baixas Temperaturas Discussão	95
X.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES Conclusões Recomendações	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

LISTA DE APÊNDICES

	Página
A. Constantes de Equilíbrio S-L	139
B. Método de Rachford-Rice	147
C. Método de Newton	151
D. Equação de Estado de Benedict-Webb-Rubin	154
E. Análises Experimentais	161
F. Composição/Caracterização das Misturas	173
G. Propriedades dos Componentes Pesados à 25°C	186
H. Resultados do Cálculo da T.P.P. nas Misturas	205

LISTA DE FIGURAS

	Página
Fig. II-1. Diagrama $T \times x$ para a mistura n-C ₂₁ /n-C ₂₃	10
Fig. II-2. Diagrama $T \times x$ para o sistema HgBr ₂ /HgI ₂	13
Fig. VI-1. Gráfico das Temperaturas de Fusão \times Número de Átomos de Carbono	51
Fig. VI-2. Gráfico das razões $\Delta h^f/T^f \times$ Número de Átomos de Carbono	54
Fig. IX-1. Gráfico das frações em massa solidificada <i>versus</i> temperatura para a Mistura 4, segundo os modelos/teorias considerados no presente trabalho	111
Fig. IX-2. Gráfico das frações em massa solidificada <i>versus</i> temperatura para a Mistura 5, segundo os modelos/teorias considerados no presente trabalho	113
Fig. IX-3. Influência de diversas condições (2,3 e 4 na relação) no cálculo das frações mássicas solidificadas à diversas temperaturas segundo a metodologia (d) para a Mistura 4	120
Fig. B-1. Gráficos de $\vartheta(S) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i^{sl} - 1)}{1 + (K_i^{sl} - 1) \cdot S}$	150
Fig. C-1. Ilustração gráfica do Método de Newton para encontrar a solução X_s da equação $Y(X)=0$	151
Fig. E-1. Determinação da T.P.P. da Mistura 1 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura	165
Fig. E-2. Determinação da T.P.P. da Mistura 2 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura	166
Fig. E-3. Determinação da T.P.P. da Mistura 3 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura	167
Fig. E-4(a). Termograma obtido na análise da amostra 1 da Mistura 1 em todo o range de temperaturas coberto pela linha-base	170
Fig. E-4(b). Termograma obtido na análise da amostra 1 da Mistura 1 no range de temperaturas onde ocorreu a T.P.P.	171
Fig. G-1. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 1 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K	188
Fig. G-2. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 1 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K	189
Fig. G-3. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 2 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K	192

Fig. G-4. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 2 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K	193
Fig. G-5. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 3 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K	196
Fig. G-6. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 3 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K	197
Fig. G-7. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 4 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K	200
Fig. G-8. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 4 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos seus componentes pesados à 298.15 K	201

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela II-1. Comparação das T.P.P.'s e T.I.D.'s calculadas e experimentais de misturas binárias de n-C ₂₁ /n-C ₂₃	10
Tabela V-1. Pesos moleculares atribuídos aos componentes das misturas de petróleo	44
Tabela V-2. Temperaturas de ebulição atribuídas aos componentes das misturas de petróleo	46
Tabela VI-1. Valores de volume molar e parâmetro de solubilidade experimentais e calculados com a utilização da equação de estado de B-W-R	58
Tabela VIII-1. Composição em massa computada para Mistura 1 numa análise cromatográfica	83
Tabela VIII-2. Composição em massa computada para Mistura 2 numa análise cromatográfica	83
Tabela VIII-3. Composição em massa computada para Mistura 3 numa análise cromatográfica	84
Tabela VIII-4. Composição em massa computada para Mistura 4 numa análise T.B.P.	84
Tabela VIII-5. Composição em massa computada para Mistura 5 numa análise T.B.P.	85
Tabela VIII-6. Propriedades das frações pesadas das misturas 1, 2 e 3 determinadas experimentalmente ou à partir delas obtidas	86
Tabela VIII-7. Propriedades das frações pesadas das misturas 4 e 5 determinadas experimentalmente	87
Tabela VIII-8. Temperaturas de precipitação da parafina para as misturas 1, 2 e 3, determinadas pelos métodos da DSC e da viscosimetria (em °C)	89
Tabela VIII-9. Temperaturas de precipitação da parafina para as misturas 4 e 5, determinadas pelos métodos da DSC, da viscosimetria e da microscopia sob luz polarizada (em °C)	90
Tabela VIII-10. Valores das frações sólidas referentes às misturas 4 e 5, obtidas através da técnica da NMR, à varias temperaturas	91
Tabela VIII-11. Valores dos pontos de fluidez para as misturas 1, 2 e 3, obtidos através do método <i>Amstedan-Shell STMSC/63</i>	92
Tabela VIII-12. Valores dos pontos de fluidez para as misturas 4 e 5	93

Tabela IX-1. Composição do 1º cristal formado na Mistura 1 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)	98
Tabela IX-2. Composição do 1º cristal formado na Mistura 2 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)	101
Tabela IX-3. Composição do 1º cristal formado na Mistura 3 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)	103
Tabela IX-4. Composição do 1º cristal formado na Mistura 4 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)	105
Tabela IX-5. Composição do 1º cristal formado na Mistura 5 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)	108
Tabela IX-6. Frações em massa da Mistura 4 que se apresentam na fase sólida, determinadas experimentalmente (<i>NMR</i>) e calculadas de acordo com cada modelo/teoria utilizado no presente trabalho	110
Tabela IX-7. Frações em massa da Mistura 5 que se apresentam na fase sólida, determinadas experimentalmente (<i>NMR</i>) e calculadas de acordo com cada modelo/teoria utilizado no presente trabalho	112
Tabela IX-8. Influência de diversas condições (2, 3 e 4 na relação) no cálculo da T.P.P. da Mistura 4 segundo a metodologia (<i>d</i>) (Valor Experimental = 35.5 °C)	120
Tabela IX-9. Comparação dos $\rho_i^{S_1}$'s utilizados nas condições 1 e 3 na Tabela IX-8 [em (J/cm ³) ^{1/2}]	122
Tabela B-1. Características da função $\vartheta(S) = \sum \frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S}$ interessantes para o presente trabalho	149
Tabela D-1. Constantes para a equação de B-W-R modificada em sua forma reduzida	156
Tabela E-1. Viscosidades obtidas à várias temperaturas para a Mistura 1	163
Tabela E-2. Viscosidades obtidas à várias temperaturas para a Mistura 2	163
Tabela E-3. Viscosidades obtidas à várias temperaturas para a Mistura 3	164
Tabela F-1. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 1	175
Tabela F-2. Propriedades relativas à composição/caracterização da Mistura 1	176
Tabela F-3. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 2	177
Tabela F-4. Propriedades relativas à composição/caracterização da Mistura 2	178
Tabela F-5. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura	179
Tabela F-6. Propriedades relativas à composição/caracterização da Mistura 3	180
Tabela F-7. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 4	182
Tabela F-8. Propriedades relativas à composição/caracterização da Mistura 4	183
Tabela F-9. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 5	184

	Página
Tabela F-10. Propriedades relativas à composição/caracterização da Mistura 5	185
Tabela G-1. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 1, calculadas pela eq. (VI-2) ou obtidas à partir da literatura	188
Tabela G-2. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{20+} da Mistura 1 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação	190
Tabela G-3. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 2, calculadas pela eq. (VI-2) ou obtidas à partir da literatura	191
Tabela G-4. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{20+} da Mistura 2 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação	194
Tabela G-5. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 3, calculadas pela eq. (VI-1) ou obtidas à partir da literatura	195
Tabela G-6. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 3 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação	198
Tabela G-7. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 4, calculadas pela eq. (VI-1) ou obtidas à partir da literatura	199
Tabela G-8. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 4 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação	202
Tabela G-9. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 5, calculadas pela eq. (VI-1) ou obtidas à partir da literatura	203
Tabela G-10. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 5 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação	204
Tabela H-1. Composição do 1º cristal formado na Mistura 1 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal	206
Tabela H-2. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung	207
Tabela H-3. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R	208
Tabela H-4. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R	209
Tabela H-5. Composição do 1º cristal formado na Mistura 2 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal	210

Tabela H-6. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung	211
Tabela H-7. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R	212
Tabela H-8. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R	213
Tabela H-9. Composição do 1º cristal formado na Mistura 3 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal	214
Tabela H-10. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung	215
Tabela H-11. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R	216
Tabela H-12. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R	217
Tabela H-13. Composição do 1º cristal formado na Mistura 4 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal	218
Tabela H-14. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung	219
Tabela H-15. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R	220
Tabela H-16. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R	221
Tabela H-17. Composição do 1º cristal formado na Mistura 5 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal	222
Tabela H-18. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung	223

Tabela H-19. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R 224

Tabela H-20. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida da Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R 225

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Para que seja produzido e processado, o petróleo deve estar em sua fase líquida. Isso porque assim seu escoamento é mais fácil, desde as formações rochosas que o contêm até o poço por onde será produzido, e desse para as diversas etapas de seu sistema de produção, processamento e armazenamento, através dos inúmeros equipamentos que fazem parte de cada uma.

Entretanto, por conter hidrocarbonetos com elevado peso molecular e elevadas temperaturas de fusão, alguns petróleos apresentam a precipitação da fase sólida quando submetidos à condições de temperatura mais reduzidas. Essa fase sólida, que surge devido à cristalização de componentes da fase líquida de um petróleo, é comumente conhecida como *parafina*. Sua precipitação é indesejável porque traz vários inconvenientes ao fluxograma de produção/processamento de um petróleo, como por exemplo [Refs. 1,17,29,32,34]:

- a. Entope os poros do reservatório rochoso de onde o petróleo é produzido, dificultando ou mesmo impedindo sua produção [Refs. 1,3,5,21,36].
- b. Se deposita nos canais por onde escoam, reduzindo sua capacidade de escoamento ou, eventualmente, bloqueando-os totalmente [Refs. 7,12,22,27,29].
- c. Causa um aumento na viscosidade do petróleo, aumentando o consumo de energia necessário para movimentá-lo [Refs. 1,30,34,51].
- d. Reduz a eficiência dos equipamentos utilizados em sua produção [Refs. 30,32].

Por se tratar de uma mistura bem complexa, composta de inúmeros componentes, hidrocarbonetos em sua quase totalidade, o comportamento de fases sólido-líquido de um petróleo é muito influenciado por sua composição. Dela, com frequência, fazem parte hidrocarbonetos com elevado peso molecular. A precipitação da parafina, formada principalmente por esses componentes, ocorre devido a alterações nas condições de temperatura-pressão-composição às quais a mistura é submetida num determinado ambiente.

No projeto e operação de instalações para a produção/processamento primário do petróleo, é portanto essencial que se possa prever as condições sob as quais a precipitação da parafina pode ocorrer numa determinada mistura, e mesmo a quantidade formada numa determinada condição. Com isso, poderão ser tomadas medidas preventivas, visando reduzir ou eliminar os prejuízos causados direta ou indiretamente pelo aparecimento da parafina [Refs. 11,17,21,27,42,52,55,56,57].

Em Termodinâmica, existe uma função (potencial) que pode representar o processo de precipitação da parafina numa mistura como o petróleo. Esse potencial é a energia de Gibbs, que é expresso justamente em função das variáveis de estado envolvidas nesse processo: temperatura, pressão e composição [$G = f(T,P,\{z_i\}^{(*)})$]. Através da Termodinâmica, o processo de precipitação da parafina pode ser proposto e desenvolvido de forma coerente e lógica. O capítulo da Termodinâmica dedicado ao estudo do fenômeno é o equilíbrio de fases em misturas. O presente trabalho apresenta formas de estudar o equilíbrio sólido-líquido numa mistura de petróleo estabilizada - com composição constante, num processo de redução da temperatura à pressão atmosférica (P_{atm}). Uma das leis termodinâmicas que rege o equilíbrio de fases diz que a condição de uma mistura é sempre aquela em que sua energia de Gibbs é mínima [31,46].

Partindo de uma condição inicial [$T_i, P_{atm}, \{z_i\}$] na qual a mistura de petróleo se apresente somente na fase líquida, podemos propor processos de variação da temperatura - mantidas as demais propriedades constantes, que levem ao aparecimento da fase sólida. Num processo de redução da temperatura à qual esteja sujeita uma mistura de petróleo estabilizada à pressão atmosférica, para que a energia de Gibbs seja mínima num determinado instante, poderá ser necessária a existência de uma outra fase além da líquida. Como a fase sólida é mais estável à baixas temperaturas, essa será a fase a surgir num processo de redução da temperatura ao qual uma mistura de petróleo é submetida.

A temperatura inicial - nesse processo de redução - em que a fase sólida terá que existir para que a energia de Gibbs seja mínima, será denominada nesse texto como *temperatura de precipitação da parafina* (T.P.P.), também conhecida como *temperatura inicial do aparecimento de cristais* (T.I.A.C.) ou *ponto de névoa*. No processo de redução da temperatura, ultrapassada a T.P.P., começam a surgir os cristais da fase sólida, estabelecendo-se um equilíbrio entre essa fase e a líquida. A partir desse ponto, a continuação do processo leva à um aumento da fração em massa ou molar referente à fase sólida, até a completa solidificação da mistura [Refs. 15,28,29,37,38].

Um exemplo bastante comum de operação onde esse processo de resfriamento pode se desenvolver é durante o escoamento para o transporte de uma mistura de petróleo que contenha uma fração pesada num oleoduto. Para ser transferida, geralmente a mistura é

(*) $\{z_i\}=(z_1,z_2,\dots,z_n)$ é a forma utilizada para representar a composição de uma mistura, em função das frações molares de seus n componentes

colocada à uma temperatura na qual sua bombeabilidade é assegurada - apenas na fase líquida. Partindo dessa condição, muitas vezes a mistura vai escoar por um oleoduto que atravessa ambientes que possuem temperaturas inferiores à sua T.P.P., sem possuir um isolamento térmico que evite que ela tenha sua temperatura reduzida ao entrar em equilíbrio térmico com esse ambiente. Sob essas condições, o fenômeno da precipitação da parafina e sua consequência mais imediata - a deposição - começaria a ocorrer.

A intensidade com que isso aconteceria numa determinada mistura de petróleo seria função do seu teor da fração pesada que solidifica à uma determinada temperatura de referência (bem reduzida), ou seja, de sua composição. O teor dessa fração pesada numa mistura de petróleo é conhecido na indústria como *teor de parafina*. Misturas de petróleo com elevado teor de parafina certamente apresentarão elevados valores de T.P.P., embora muitas vezes o contrário não seja uma verdade absoluta. Recentes trabalhos desenvolvidos sobre o aparecimento da parafina em misturas de petróleo produzidas no Mar do Norte, utilizando métodos experimentais mais sensíveis ao início da cristalização para determinar a T.P.P., conseguiram provar que misturas de petróleo com baixo teor de parafina podem possuir T.P.P.'s até mesmo superiores às com teor mais elevado. Isso depende basicamente da composição da mesma, como um todo. O que diferencia esses dois tipos de mistura de petróleo é o comportamento da taxa de variação da fração sólida com a temperatura. Misturas com maior teor de parafina apresentarão uma taxa de aumento dessa fração com a redução da temperatura que é superior à de misturas com teor de parafina mais reduzido [Refs. 16,30,42,43,56].

Nos levantamentos experimentais do presente trabalho foram utilizadas amostras de misturas de petróleo que correspondem exatamente à esses dois extremos de composição. Uma, produzida no Recôncavo Baiano, possui um elevado teor de parafina (24%) e apresenta problemas devidos à precipitação/deposição de parafina, mesmo nas elevadas temperaturas da região sub-tropical onde é produzida (25-40°C). As outras duas, mesmo possuindo teores de parafina mais reduzidos (6%) apresentam também tais problemas, principalmente devido às baixas temperaturas (2-5°C) encontradas no ambiente onde estão lançados os dutos por onde escoam - nas águas do litoral da Bacia de Campos [Ref. 29].

Para o estudo do equilíbrio entre as fases sólida e líquida serão utilizados os modelos termodinâmicos apresentados na literatura, juntamente com as teorias mais citadas. O desenvolvimento de cada uma das teorias a ser utilizada se dará através da adoção de algumas hipóteses relativas à representação de determinadas propriedades termodinâmicas das misturas. No presente trabalho, serão avaliados os resultados obtidos com a utilização de três teorias: a das Soluções Ideais, a das Soluções Poliméricas e a das Soluções Regulares. Essas teorias já foram motivo de diversos trabalhos anteriores, e

serão aqui comparadas quanto à sua adequação para fazer a simulação do comportamento de fases S-L das misturas de petróleo [Refs. 8,11,17,27,42,44,55,56].

A precipitação da parafina nos petróleos pode ser simplificada supondo-se que envolve o equilíbrio entre duas fases de um mesmo fluido. O que dificulta o estudo de seu comportamento de fases S-L é o fato dele consistir de uma mistura complexa, composta por inúmeros componentes. Esses componentes possuem diferentes dimensões e estruturas fazendo com que suas propriedades relativas ao equilíbrio sólido-líquido sejam bem distintas entre si. Isso dificulta muito a tarefa, pois poucos dos componentes individuais de uma mistura de petróleo podem ser identificados e quantificados de maneira precisa numa análise composicional simples como a que foi empregada nos levantamentos experimentais para o presente trabalho.

Além disso, o comportamento de um determinado componente numa mistura pode variar de acordo com as interações intermoleculares que ele estabelece com os demais componentes da mesma. Isto é, o comportamento de cada componente no equilíbrio de fases de uma mistura de petróleo é função não apenas de suas propriedades individuais, mas também da composição da mistura como um todo.

As informações de maior importância prática relacionadas ao processo de precipitação de parafina em misturas de petróleo se relacionam a [Ref. 46]:

- Temperatura em que ocorre a precipitação da parafina (T.P.P.) - conhecida tradicionalmente como *ponto de névoa*. Diz respeito à temperatura em que começam a surgir os primeiros cristais de parafina no petróleo líquido. O processo de deposição dos cristais de parafina precipitados ocorrerá sempre à temperaturas inferiores a essa [Ref. 37].

- Quantidade de parafina já precipitada a partir do petróleo líquido - sua fração sólida, à uma determinada temperatura inferior à T.P.P.. Isso determina o potencial para a ocorrência dos problemas devido à deposição dos cristais precipitados.

É importante notar, entretanto, que é necessária a precipitação real de apenas uma pequena quantidade da fase sólida para causar problemas. Isso tanto para alterar o comportamento reológico de uma determinada mistura durante o seu escoamento quanto para ocorrer sua deposição. A razão disso é que, enquanto precipitam, os cristais de parafina formam uma estrutura cristalina que possui uma grande capacidade de retenção sobre o petróleo líquido. Devido à formação dessa estrutura cristalina, a mistura como um todo passa a apresentar uma grande resistência ao movimento - que é expressa pelo valor de sua viscosidade aparente. Por exemplo, recentes trabalhos demonstraram que é necessária a precipitação, em média, de apenas 3 a 4% em peso da massa total da mistura

de petróleo para que ela atinja seu limite de escoamento - denominado de *ponto de fluidez* [Refs. 37,46].

Outras propriedades importantes relacionadas ao processo de precipitação da parafina dizem respeito a:

- teor de parafina - que pode, em primeira instância, ser colocado como a principal causa do processo. Embora não possa ser diretamente responsabilizado pela temperatura em que a precipitação inicia (T.P.P.), é ele que influencia como se dará o processo da precipitação com a redução da temperatura, abaixo da T.P.P.. Misturas contendo um maior teor de parafina apresentarão uma taxa de precipitação maior com a redução da temperatura do que aquelas com teor menor. O valor dessa propriedade corresponde ao teor total dos componentes que tendem à precipitar abaixo de um limite prático para a temperatura. Entre os métodos experimentais mais difundidos para sua determinação consta o que foi utilizado nos levantamentos desse trabalho - o método *Shell 1789-88*.

- ponto de fluidez - corresponde à temperatura-limite para o escoamento de uma mistura de petróleo - num processo de redução, abaixo da qual é impraticável fazê-la escoar a partir da imobilidade. A literatura cita serem necessários cerca de 4% de teor em massa da fase sólida para uma mistura de petróleo atingir sua condição-limite para o escoamento. O método utilizado no presente trabalho para determinar essa propriedade nas misturas de petróleo consistiu do método padronizado *Amsterdam-Shell SMTSC/63* [Refs. 42,46].

No Cap. II é apresentado um breve histórico de como se desenvolveram, na literatura consultada, os estudos sobre o equilíbrio termodinâmico sólido-líquido de misturas, desde as binárias até as multicomponentes como o petróleo.

No Cap. III é feito o desenvolvimento do modelo termodinâmico-molecular para o equilíbrio bifásico S-L em misturas multicomponentes em linhas gerais, e deduzida a expressão das constantes desse equilíbrio termodinâmico dos componentes dessas misturas. São identificados os termos dessas constantes que refletem as contribuições individuais de cada componente e os que representam a contribuição da composição.

No Cap. IV são apresentados os modelos utilizados no presente trabalho para representar a não-idealidade. São fornecidas as expressões para os coeficientes de atividade segundo a teoria através da qual será estudado cada modelo. Ambas as teorias utilizadas para representar essa não-idealidade fornecem esses coeficientes em função de propriedades termodinâmicas dos componentes e da composição da mistura.

No Cap. V é apresentada a forma utilizada no presente trabalho para estabelecer a composição de uma mistura de petróleo e a metodologia envolvida em seu cálculo. Como as propriedades termodinâmicas são avaliadas através de uma equação de estado, foi necessário fazer também a caracterização da mistura.

No Cap. VI é apresentada a forma como são obtidas as principais propriedades necessárias ao cálculo das constantes de equilíbrio sólido-líquido dos componentes de uma mistura. Essas propriedades são tanto as relativas ao termo que reflete contribuição do comportamento individual de fases S-L de cada componente quanto aquelas necessárias à avaliação daquele que representa a influência da composição no comportamento global da mistura. Esse último termo é expresso pelos coeficientes de atividade dos componentes, e é fornecido pelos modelos/teorias apresentados no Cap. IV, que representam a não-idealidade desse comportamento de fases.

O Cap. VII descreve, em linhas gerais, as técnicas experimentais envolvidas na obtenção dos dados necessários ao estudo aqui desenvolvido. As técnicas apresentadas consistem nas mais indicadas pela literatura para a determinação das propriedades do equilíbrio S-L e dos dados que permitem seu cálculo através da Termodinâmica. Entre elas estão algumas que foram utilizadas nos levantamentos experimentais realizados em algumas misturas nacionais analisadas no presente trabalho.

No Cap. VIII são apresentados os dados experimentais obtidos para as misturas analisadas nesse trabalho. Esses dados referem-se tanto às propriedades que foram utilizadas no cálculo daquelas referentes ao equilíbrio S-L quanto aos valores reais dessas propriedades do equilíbrio, conforme sua determinação experimental. As técnicas empregadas na determinação dessas propriedades no presente trabalho são também apresentadas nesse capítulo.

No Cap. IX são apresentados e discutidos os resultados fornecidos pelo cálculo das propriedades do equilíbrio S-L em misturas de petróleo. Esses resultados, fornecidos com o emprego da modelagem termodinâmica, são apresentados e comparados aos valores reais dessas propriedades, obtidos experimentalmente. Na discussão é analisada a adequação dos modelos/teorias apresentados para simular o comportamento de fases S-L das misturas apresentadas. É evidenciada a importância das técnicas experimentais na determinação de certas propriedades da mistura/seus componentes, além de verificada a influência de algumas delas no cálculo das propriedades do equilíbrio.

No Cap. X são apresentadas algumas importantes conclusões que podem ser inferidas da análise dos resultados apresentados no capítulo anterior. Baseadas nessas conclusões são feitas algumas recomendações, com a finalidade de facilitar a realização de futuros trabalhos.

O objetivo principal do presente trabalho é testar uma ferramenta que auxilie no entendimento e na previsão do comportamento de fases S-L das misturas de petróleo que possuam sua composição e algumas propriedades físicas conhecidas quando submetidas à uma determinada condição de temperatura - à pressão atmosférica. E com isso minimizar o número de ensaios experimentais necessários para o conhecimento desse comportamento de fases, podendo inclusive fornecer meios de generalizar as condições de pressão e temperatura em que se ele poderia ser investigado. Essa generalização ocorreria pela análise do equilíbrio de fases S-L à outras pressões que não apenas a atmosférica, quando na composição das misturas poderiam estar incluídos componentes mais leves. Com essas condições/composições mais gerais, certamente haveria a necessidade de incluir uma terceira fase no equilíbrio termodinâmico: a gasosa. Isso porque essa é a fase em que os componentes mais leves das misturas de petróleo são mais estáveis, mesmo à pressões superiores à atmosférica.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há muito a parafina e os problemas ocasionados pelo seu aparecimento na fase líquida do petróleo têm suscitado o desenvolvimento de trabalhos técnicos a seu respeito. Analisando alguns desses trabalhos, pudemos verificar que podem ser divididos em três correntes principais. Uma primeira, tratou de fazer uma avaliação global do processo de precipitação/deposição da parafina em misturas de petróleo. Foram identificadas suas consequências danosas à produção do petróleo e também suas principais causas: a queda da temperatura e a existência de componentes com elevado peso molecular nas misturas. Uma outra corrente buscou formas práticas para eliminar, ou pelo menos aliviar, os problemas causados pelo aparecimento da parafina na fase líquida; e por fim uma terceira, que tratou da precaução com relação ao desenvolvimento desse processo através do conhecimento antecipado das condições que levariam a parafina a se desenvolver numa determinada mistura de petróleo.

Nos estudos que seguiram a primeira linha foram obtidas informações sobre as propriedades da parafina, o que causava seu aparecimento e quais as suas consequências para o processo de produção. Com eles, pôde-se conhecer melhor sua estrutura, composição e os fatores que influenciavam no seu aparecimento. Buscou-se também nesses trabalhos apresentar técnicas de laboratório que foram desenvolvidas para reproduzir processos de deposição análogos aos que ocorrem na realidade nas instalações de produção. Foi evidenciada também a influência do aparecimento da parafina nas propriedades de uma mistura de petróleo, principalmente no seu comportamento reológico [Refs. 1,3,5,7,12,14,21, 22,32,33,35,39,46,48,49,51,52,58].

Outra linha de estudo que se destacou foi a que buscou métodos práticos para resolver os problemas causados à precipitação/deposição ou para reduzir a influência da quantidade de cristais formados nas propriedades do petróleo. Foram utilizadas as técnicas criadas principalmente para simular os processos de deposição, a fim de testar produtos químicos que pudessem ajudar a contornar ou aliviar o problema. Baseada na capacidade que esses produtos que foram testados possuíam de impedir que os cristais formados se depositassem, ou mesmo de romper as ligações entre os cristais já depositados, essa linha

vem sendo exaustivamente investigada nos últimos tempos. De uma forma geral, verificou-se que se alguns produtos conseguem evitar ou pelo menos retardar a deposição dos cristais formados, eles entretanto não são capazes de retardar sua precipitação [Refs. 1,3,5,12,19,30,32, 34,35,36,39,49,51,58].

Os estudos que visaram uma precaução com relação ao aparecimento da parafina procuraram determinar as condições termodinâmicas que o causavam. A previsão dessas condições é importante porque, de modo geral, medidas que visem evitar as consequências indesejáveis de sua deposição surtem mais efeito quando tomadas antes dela ocorrer. Partindo de dados que podem ser obtidos previamente à respeito de uma determinada mistura de petróleo - como sua composição e algumas propriedades físicas, a Termodinâmica fornece meios de prever as condições em que a parafina iria começar a precipitar. Essa é a linha que o presente estudo procura seguir.

Através da Termodinâmica, o processo da precipitação da parafina em misturas de petróleo que contenham componentes pesados pode ser simulado. Isso é feito matematicamente, utilizando os princípios do equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e líquida dessas misturas. São bem conhecidos os modelos termodinâmicos para o estudo desse equilíbrio em misturas. Um dos modelos é aquele que supõe que ambas as fases se comportem idealmente. O comportamento ideal pode ser definido como aquele que depende apenas das propriedades dos componentes quando puros. De acordo com esse modelo, uma mistura se comportaria como se seus componentes não apresentassem interações intermoleculares entre si. Em outras palavras, o comportamento da mistura não dependeria da composição. O primeiro estudo identificado sobre o equilíbrio sólido-líquido em misturas de hidrocarbonetos foi desenvolvido por Butler & McLeod (1961). Em seu trabalho, foi analisado o comportamento de misturas binárias de alcanos de cadeia linear, com características distintas: uma consistiu de componentes com pesos moleculares e temperaturas de fusão próximos entre si; outra consistiu de componentes com números de átomos de carbono e as citadas propriedades bem distantes entre [Ref. 8].

No primeiro caso, de maior interesse para o presente trabalho, Butler & McLeod verificaram que a fase sólida se formava a partir de cristais sem estrutura definida. Isso porque esses cristais consistiam na verdade de soluções sólidas dos dois componentes. O maior interesse desse caso para o presente trabalho decorre do fato dos cristais de parafina formados a partir de misturas de petróleo - multicomponentes - também serem amorfos. Ferris & Cowles (1945), em seu trabalho experimental anterior sobre o comportamento cristalino da parafina, já haviam verificado que os cristais formados não possuíam formas definidas como as dos cristais de componentes puros. As soluções sólidas podem ser

explicadas pelo grande número de componentes com número de átomos de carbono e temperaturas de fusão próximos entre si existentes numa mistura de petróleo [Ref. 14].

As misturas avaliadas por Butler & McLeod consistiam de $n\text{-C}_{21}/n\text{-C}_{23}$ nas proporções 50:50 e 80:20 em termos molares. Os resultados por eles obtidos ao tratar essas misturas com o modelo ideal são apresentadas na Tabela II-1. Baseados nesse modelo, eles conseguiram estimar as T.P.P.'s e as *temperaturas iniciais de dissolução* (*) (T.I.D.) dessas misturas, que puderam ser comparados aos valores obtidos experimentalmente.

Tabela II-1. Comparação das T.P.P e T.I.D.'s calculadas e experimentais de misturas binárias de $n\text{-C}_{21}/n\text{-C}_{23}$ [Ref. 8]

Composição	Temperaturas Calculadas (K)		Temperaturas Experimentais (K)	
	T.P.P.	T.I.D.	T.P.P.	T.I.D.
50:50	317.17	316.61	317.39	316.11
80:20	314.94	314.11	315.22	314.61

Esses resultados podem ser apresentados sob a forma de um diagrama de fases, como apresentado na Fig. II-1 abaixo.

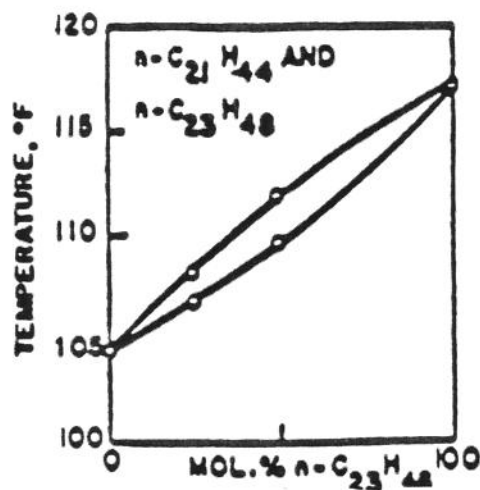


Fig. II-1. Diagrama T x x (composição) para misturas $n\text{-C}_{21}/n\text{-C}_{23}$ [Ref. 8].

(*) é a temperatura em que, num processo de aquecimento da mistura solidificada, surge a primeira partícula da fase líquida

O modelo ideal foi então utilizado para descrever o comportamento de fases S-L de misturas mais complexas, como o petróleo. Won publicou uma série de artigos sobre as condições termodinâmicas que levavam ao aparecimento da parafina em misturas de petróleo. O primeiro deles (1985), assumia várias hipóteses simplificadoras que resultavam na adoção do modelo ideal. Nesse artigo, Won utilizou uma expressão termodinâmica característica do equilíbrio sólido-líquido, que diz que as constantes desse equilíbrio para os componentes nas fases sólida e líquida de uma mistura de petróleo poderão ser fornecidas pela expressão [Refs. 55,56,57] :

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \frac{f_i^{\circ L}}{f_i^{\circ S}} \cdot \exp\left\{\int_0^P \frac{\Delta V_i}{RT} dP\right\} \quad ; i = 1, n \quad (\text{II-1})$$

onde o primeiro termo na última expressão à direita representa, principalmente, o efeito da composição; o segundo a influência da temperatura e o último a influência da pressão no equilíbrio S-L. A hipótese da idealidade é colocada através da substituição do primeiro termo pela unidade. O último termo, para pressões baixas, pode ser desprezado e também substituído pela unidade. No cômputo do segundo termo (Apêndice A), Won desprezou ainda a variação do calor específico de um componente na transição entre os estados líquido e sólido, apresentando afinal uma expressão que tem sido muito utilizada desde então para expressar as constantes de equilíbrio S-L dos componentes de uma mistura de petróleo que se comporte idealmente:

$$K_i^{SL} = \exp\left\{\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right\} \quad ; i = 1, n \quad (\text{II-2})$$

Nesse seu primeiro trabalho, Won apresentou também correlações que permitiam o cálculo dos calores e das temperaturas de fusão dos componentes. Aqui também foram adotadas simplificações, pois as correlações apresentadas foram ajustadas aos valores experimentais dessas propriedades correspondentes às n-parafinas. N-parafinas são os hidrocarbonetos saturados com uma cadeia linear, contendo um determinado número de átomos de

carbono. Os calores e as temperaturas de fusão dos componentes parafínicos lineares são os de maior valor entre as diversas estruturas existentes para um componente com o mesmo número de átomos de carbono. São as seguintes as expressões para os calores e as temperaturas de fusão dos componentes de uma mistura de petróleo, segundo foram apresentadas por Won [Refs. 11,20,46,55]:

Calor de Fusão

$$\Delta h_i^f = 0.1426 \times PM_i \times T_i^f \quad (\text{cal/mol}) \quad (\text{II-3})$$

Temperatura de Fusão

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617 \times PM_i - \frac{20172}{PM_i} \quad (\text{K}) \quad (\text{II-4})$$

OBS. Essas expressões foram obtidas através de um ajuste às propriedades reais dos compostos n-parafínicos [Ref. 55].

Entretanto, se para alguns sistemas a suposição do comportamento ideal em ambas as fases é uma boa aproximação, a adoção dessa hipótese não fornece bons resultados para a maioria deles. Se houver uma boa miscibilidade entre os componentes de uma mistura em ambas as fases, o diagrama de fases que é produzido na análise de um equilíbrio termodinâmico real é bem diferente do produzido pela hipótese da idealidade [Ref. 44].

Analisemos agora um caso simples, de uma mistura binária, conforme é apresentado por Prausnitz *et al.* Se o sistema n-C₂₁/n-C₂₃ analisado anteriormente possuía um comportamento próximo ao ideal, isso não ocorre para o sistema também binário brometo de mercúrio (HgBr₂)/iodeto de mercúrio (HgI₂). Esse sistema, como pode ser verificado na Fig. II-2, exibe uma apreciável não-idealidade, que resulta na formação de um hilótrope - composto misturado, numa determinada proporção, que não varia de composição durante a fusão [Refs. 8,44].

Pela simples comparação dos diagramas de fases dos dois sistemas binários apresentados - n-C₂₁/n-C₂₃ e HgBr₂/HgI₂, fornecidos pelas Figs. II-1 e II-2, podemos ver que a suposição da idealidade não é boa para todos os sistemas. Ela funciona bem para alguns casos, mas para a maioria dos casos reais, ela forneceria resultados bastante distorcidos.

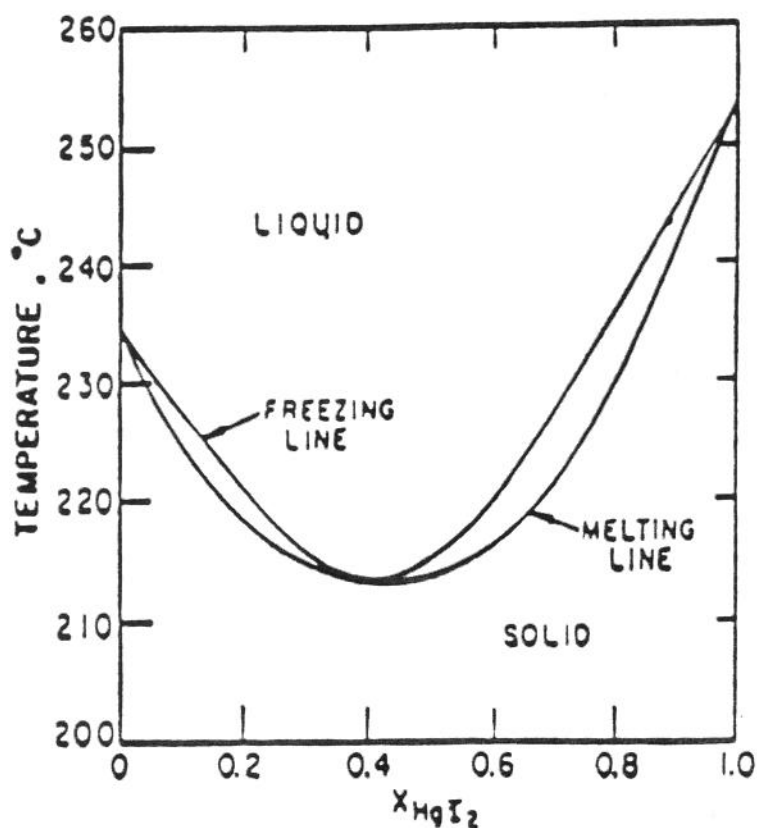


Fig. II-2. Diagrama $T \times x$ (composição) para o sistema $\text{HgBr}_2/\text{HgI}_2$ [Ref. 44]

Em 1986, Won publicou um outro artigo, onde estuda o equilíbrio trifásico sólido-líquido-vapor (S-L-V) em misturas de petróleo, dessa vez considerando as soluções presentes no equilíbrio S-L envolvidas nesse estudo como não-ideais. Por isso, havia a necessidade de se calcular os coeficientes de atividade dos componentes em ambas as fases, que integram o primeiro termo da expressão das constantes de equilíbrio S-L para os componentes de uma mistura de petróleo [eq. (II-1)] - aquele que expressa a influência da composição. Para isso, Won utilizou a Teoria das Soluções Regulares, conforme apresentada por Scatchard-Hildebrand. A aplicação dessa teoria no estudo do aparecimento da parafina em misturas de petróleo também foi adotada por Majeed *et al.* (1990), onde se investigou seu aparecimento juntamente com seu processo de deposição, em condições semelhantes às do escoamento em oleodutos submarinos, para os petróleos produzidos no Mar do Norte. Os resultados da aplicação do modelo termodinâmico segundo o trabalho apresentado por Won sempre levou à obtenção de T.P.P.'s superestimadas quando empregados em misturas de petróleo reais [Refs. 11,17,27,42,44,56].

Won publicou ainda um outro trabalho sobre como calcular com base na Termodinâmica algumas propriedades do equilíbrio S-L. Nesse trabalho mais recente (1989), ele considerou existirem contribuições devidas à duas teorias distintas no cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes das misturas de petróleo. Essas teorias, segundo ele, consistiriam na das soluções regulares já apresentada e na das soluções atérmicas. Para o cálculo dos coeficientes de atividade segundo as hipóteses dessas duas teorias adotadas simultaneamente, foram utilizados os resultados obtidos em seu trabalho anterior e correlações que atribuíam vários graus de influência ao fator atérmico [Refs. 56,57].

Outra teoria utilizada para o cálculo dos coeficientes de atividade é a de Flory-Huggins para as Soluções Poliméricas. Hansen, Fredenslund, Pedersen e Rønningesen utilizaram essa teoria para caracterizar a não-idealidade da fase líquida de uma mistura de petróleo em seu trabalho de 1987, considerando que a fase sólida pudesse se comportar idealmente. Segundo essa teoria, podem ser calculados os coeficientes de atividade que expressam as interações moleculares que ocorrem entre os componentes de uma mistura. Esses autores apresentaram correlações que forneciam o coeficiente de interação molecular entre componentes distintos, em função das dimensões da molécula de cada um. Os resultados por eles obtidos foram muito bons, mas com uma ressalva: as constantes em função das quais essas correlações eram expressas foram obtidas através de um ajuste aos dados obtidos experimentalmente para as misturas apresentadas em seu trabalho. Nesse artigo, seus autores propõem uma nova correlação para o cálculo das temperaturas de fusão dos componentes de uma mistura de petróleo. A correlação apresentada por eles em seu trabalho fornece temperaturas para componentes de caráter médio entre aromático, parafínico e naftênico. As temperaturas de fusão, segundo esses autores, seriam fornecidas por [Refs. 17,44]:

$$T_i^f = 402.4 - 0.01896 \times PM_i - \frac{27109}{PM_i} \quad (\text{K}) \quad (\text{II-5})$$

Essa teoria das soluções poliméricas foi utilizada subsequentemente por Chung, que apresentou uma dedução sucinta da expressão para esses coeficientes de atividade a partir de sua definição termodinâmica. No trabalho publicado por Chung (1992), a fase sólida também é considerada ideal, e os parâmetros P-V-T necessários aos cálculos desses coeficientes são fornecidos através de correlações. Chung apresentou também uma nova correlação para estimar os calores de fusão, citando que a correlação de Won [eq.

(II-3)] fornecia valores muito elevados para os componentes de uma mistura de petróleo real, levando à obtenção de T.P.P.'s muito elevadas quando utilizada em seu cálculo. Segundo Chung, os calores de fusão dos componentes de uma mistura de petróleo seriam mais corretamente fornecidos por [Refs. 11,55]:

$$\Delta h_i^f = 0.9 \times (PM_i)^{0.55} \times T_i^f \quad (\text{cal/mol}) \quad (\text{II-6})$$

OBS. Esta correlação provavelmente foi obtida não por um ajuste à valores reais dessa propriedade, mas sim à valores das propriedades do equilíbrio que foram calculadas com o seu auxílio. Em seu trabalho, o autor não faz referência à forma como ela foi obtida [Ref. 11].

Segundo a teoria das soluções poliméricas, os coeficientes de atividade são expressos em função do volume e do parâmetro de solubilidade de cada componente na mistura (vide Cap. IV). O parâmetro de solubilidade de um composto numa determinada fase é definido por Hildebrand como [Ref. 44]:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{II-7})$$

onde

Δu^v = energia utilizada na vaporização do composto até o estado de um gás ideal, que é a condição em que ele possuiria uma pressão nula ou um volume infinito

V = volume ocupado pelo composto

OBS. Ambas as propriedades são referentes à uma mesma quantidade do composto, como por exemplo, um mol.

No trabalho de Chung, o volume e o parâmetro de solubilidade dos componentes na fase líquida são fornecidos por duas correlações, ambas expressas em função dos pesos moleculares de cada um [Ref. 11]:

Volumes - (em cm³/mol)

$$V_i^L = 3.8 (PM_i)^{0.786} \quad (\text{II-8})$$

Parâmetros de Solubilidade: [em (cal/cm³)^{1/2}]

$$\delta_i^L = 6.743 + 0.938\beta_i - 0.0395\beta_i^2 - \frac{13.039}{\beta_i} \quad (\text{II-9})$$

onde:

$$\beta_i = \ln(PM_i)$$

OBS. Para essas equações [(II-8) e (II-9)] também é válida a observação feita por ocasião da apresentação da eq. (II-6).

Entretanto, o estudo mais detalhado sobre o comportamento de fases S-L das misturas de petróleo foi publicado em 1991 através de uma série de artigos, por diversos autores. Esse estudo foi realizado com uma base experimental muito forte, onde se faz uma avaliação e comparação das técnicas experimentais disponíveis para a obtenção dos dados relativos ao equilíbrio S-L. Nele, partiu-se da mesma expressão geral utilizada inicialmente por Won [eq. (II-1)] para as constantes de equilíbrio S-L. Mas pôde-se concluir que, apesar da variação de volumes dos componentes na transição L-S poder ser desprezada, o mesmo não se poderia dizer da variação de seus calores específicos nessa transição. Os resultados obtidos no cômputo do segundo termo dessa equação - que caracteriza a influência da temperatura no comportamento dos componentes individuais, são apresentados no Apêndice A [Refs. 16,42,43,46].

No artigo dessa série referente ao desenvolvimento de um modelo termodinâmico para representar o comportamento de fases S-L das misturas de petróleo, foi também utilizada a Teoria das Soluções Regulares para o cálculo dos coeficientes de atividade em ambas as fases, como havia sido feito anteriormente por Won. Somente que as propriedades termodinâmicas em função das quais eles são avaliados foram estimados diretamente através de correlações. As propriedades termodinâmicas necessárias para o cálculo desses coeficientes, segundo essa teoria, são o volume e o parâmetro de solubilidade dos componentes em cada fase considerada [Refs. 42,56].

Nesse último trabalho citado, os parâmetros de solubilidade e os calores de fusão foram avaliados segundo correlações específicas, diferentes das utilizadas em trabalhos anteriores. Para a primeira propriedade, Pedersen *et al.* propuseram as seguintes correlações [Ref. 42]:

Fase Líquida:

$$\delta_i^L = 7.41 + a_1 \cdot (\ln C_N - \ln 7) \quad (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad (\text{II-10})$$

e

Fase Sólida:

$$\delta_i^S = 8.50 + a_2 \cdot (\ln C_N - \ln 7) \quad (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad (\text{II-11})$$

onde

$$a_1 = 0.5914 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

$$a_2 = 5.763 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

e

C_N = número de átomos de carbono do componente

OBS. Para essas equações [(II-10) e (II-11)] também é válida a observação feita por ocasião da apresentação da eq. (II-6).

Para os calores de fusão, eles adotaram a correlação de Won [eq. (II-3)], multiplicada por um fator de redução:

$$\Delta h_i^f = 0.5148 \times \Delta h_i^{f,0} \quad (\text{II-12})$$

onde $\Delta h_i^{f,0}$ é fornecido pela eq. (II-3)

No presente trabalho, são testadas as correlações apresentadas por Chung para o cálculo dessas propriedades quando é considerada a teoria das soluções poliméricas. As correlações para o cálculo dessas propriedades propostas por Pedersen *et al.* quando da utilização da teoria das soluções regulares nessa última série de artigos não são empregadas no presente trabalho por se prestarem à uma caracterização específica da composição das misturas de petróleo, diferente da que foi aqui utilizada. É proposta uma forma mais consistente de obter essas propriedades termodinâmicas necessárias aos cálculos dos coeficientes de atividade segundo as duas últimas teorias a ser apresentadas: através da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin, em sua forma generalizada [Ref. 42].

A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (B-W-R) é uma das que possui uso mais difundido no cálculo das propriedades volumétricas e termodinâmicas dos hidrocarbonetos ou de suas misturas, nas fases líquida e vapor. Essa é uma equação bastante complexa, possuindo oito parâmetros constantes. Expressa em termos do volume molar V , a equação de B-W-R pode ser escrita na forma:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{(B_0 RT - A_0 - C_0/T^2)}{V^2} + \frac{(bRT - a)}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{T^2 V^3} \cdot \left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) \cdot e^{-\gamma/V^2}$$
(II-13)

onde $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ e γ são os oito parâmetros constantes.

Desde o seu aparecimento, ela tem sido estudada com o intuito de limitar sua complexidade e apurar a precisão dos resultados obtidos quando de sua utilização. Um dos métodos que alcançou esse objetivo foi o que propôs a utilização dessa equação em sua forma modificada, quando apresentada em termos de suas variáveis reduzidas. O objetivo desse método foi desenvolver uma correlação analítica baseada no *Princípio dos Estados Correspondentes* à três parâmetros. Essa correlação cobre todo o intervalo de interesse das propriedades em sua forma reduzida [Refs. 24,31,44]:

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$
(II-14)

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$
(II-15)

e

$$V_r = \frac{P_c \cdot V}{R \cdot T_c}$$
(II-16)

Esse método está baseado na hipótese de que o comportamento real de uma determinada substância consiste de um desvio que deve ser somado ao seu comportamento como substância simples. Os três parâmetros utilizados para estabelecer a lei dos estados correspondentes são: temperatura e pressão reduzidas (T_c e P_c), além do fator acêntrico de Pitzer (ω) [Refs. 24,31,44].

Pitzer *et al.* demonstraram que o fator de compressibilidade pode ser adequadamente representado, em função da temperatura e da pressão críticas, através de uma relação linear do fator acêntrico [Refs. 24,31,44]:

$$Z = Z^{(0)}(T_c, P_c) + \omega \cdot Z^{(1)}(T_c, P_c) \quad (\text{II-17})$$

onde

$Z^{(0)}$ = fator de compressibilidade de uma substância simples

$Z^{(1)}$ = desvio introduzido no fator de compressibilidade de uma substância real à partir de $Z^{(0)}$.

Num trabalho anterior, Lee-Kesler (1975) apresentaram como se pode utilizar essa equação em sua forma generalizada para obter as referidas propriedades termodinâmicas. Essa forma específica desenvolvida por eles é apresentada no Apêndice D, e foi a escolhida para calcular os volumes e os parâmetros de solubilidade dos componentes das misturas de petróleo para serem utilizadas na modelagem termodinâmica desenvolvida conforme a proposta do presente trabalho [Ref. 24].

CAPÍTULO III

EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO EM MISTURAS DE PETRÓLEO

Para haver o equilíbrio entre as fases sólida e líquida de uma mistura como o petróleo, supondo-se que esta possua n componentes, a Termodinâmica apresenta condições que podem ser expressas pelos seguintes critérios [Ref. 31]:

$$T^L = T^S \quad (\text{III-1})$$

$$P^L = P^S \quad (\text{III-2})$$

$$\begin{aligned} \mu_1^L &= \mu_1^S \\ \mu_2^L &= \mu_2^S \\ &\vdots \\ \mu_n^L &= \mu_n^S \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

O conjunto formado pelas equações (III-1), (III-2) e (III-3) coloca as condições para que as fases sólida e líquida coexistam em equilíbrio. Isto é, terá que haver igualdade de temperatura e pressão entre as duas fases, além da igualdade dos potenciais químicos, em ambas as fases, de seus n componentes.

A condição para o equilíbrio expressa pela eq. (III-3), para ser aplicada, exige o cálculo dos potenciais químicos. No processo de cálculo dos potenciais químicos dos componentes de uma mistura, podemos começar representando a Equação Fundamental da Termodinâmica por um potencial que seja expresso em função das variáveis envolvidas nas condições para o equilíbrio de fases. Esse potencial é a energia de Gibbs [$G =$

$f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_n)$ - $(n+2)$ variáveis], em função da qual a Equação Fundamental em termos extensivos fica [Ref. 31]:

$$d\underline{G} = \underline{V} \cdot dP - \underline{S} \cdot dT + \sum_i^n \mu_i \cdot dn_i \quad (\text{III-4})$$

Integrando a eq. (III-4) de acordo com o Teorema de Euler, segundo o qual as propriedades intensivas ficam constantes no processo, sua forma integrada seria [Ref. 31]:

$$\underline{G} = \sum_i^n \mu_i \cdot n_i \quad (\text{III-5})$$

Então, para um componente i numa mistura, temos que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j [j]} = \overline{G}_i \quad (\text{III-6})$$

onde \overline{G}_i = energia de Gibbs molar parcial do componente i .

A partir desse ponto, é definida a fugacidade de um componente i numa mistura, através da equação [Ref. 31]:

$$\overline{G}_i = \mu_i = RT \cdot \ln \hat{f}_i + \lambda_i(T) \quad (\text{III-7})$$

onde $\lambda_i(T)$ é uma função que depende apenas da temperatura e é específica para o componente i , numa fase qualquer.

Substituindo a definição da fugacidade de um componente numa mistura [eq. (III-7)] na eq. (III-3), que representa o equilíbrio entre as fases sólida e líquida dessa mistura, teremos:

$$RT \cdot \ln \hat{f}_i^L + \lambda_i(T) = RT \cdot \ln \hat{f}_i^S + \lambda_i(T) \quad (\text{III-8})$$

OBS. A função λ_i pode ser considerada igual em ambos os lados da eq. (III-8) desde que se tome o mesmo estado como referência para expressar os potenciais químicos em função da fugacidade em cada fase [Ref. 44].

de onde podemos obter uma forma alternativa de representar o critério para o equilíbrio entre as fases sólida e líquida apresentado na eq. (III-3) na forma:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-9})$$

A fugacidade de um componente numa certa fase α de uma mistura, conforme é apresentado no Apêndice A, pode ser expressa em função do produto de seu coeficiente de atividade na mistura com o termo que expressa o seu comportamento como substância pura nessa fase da mistura:

$$\hat{f}_i^\alpha = \gamma_i^\alpha \cdot f_i^\alpha \cdot x_i^\alpha \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-10})$$

onde

γ_i^α - coeficientes de atividade do componente i na fase α
 f_i^α - fugacidade desse componente quando puro na fase α
 x_i^α - fração molar desse componente na fase α da mistura

Levando esse resultado na eq. (III-9), obteremos que o critério para o equilíbrio entre as fases sólida e líquida de uma mistura, apresentado inicialmente na forma da eq. (III-3), pode ser também expresso por:

$$\gamma_i^S \cdot f_i^S \cdot x_i^S = \gamma_i^L \cdot f_i^L \cdot x_i^L \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-11})$$

A Termodinâmica nos diz que a fugacidade dos componentes puros, em qualquer fase α e à uma pressão P , é fornecida pela expressão [Refs. 13,16,31,42]:

$$f_i^\alpha = f_i^{0\alpha} \cdot \exp \left\{ \int_0^P \frac{V_i^\alpha}{RT} \cdot dP \right\} \quad (\text{III-12})$$

onde $f_i^{0\alpha}$ é a fugacidade do componente i na fase α à pressão de referência zero.

Expressando as fugacidades de um componente i nas fases sólida e líquida, através da eq. (III-12) e rearrumando, obtemos:

$$\gamma_i^S \cdot x_i^S = \gamma_i^L \cdot x_i^L \cdot \left(\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} \right) \cdot \exp \left\{ \int_0^P \frac{\Delta V_i}{RT} \cdot dP \right\} \quad (\text{III-13})$$

onde $\Delta V_i = V_i^L - V_i^S =$ variação do volume na transição líquido-sólido.

À partir da eq. (III-13), segundo dedução que também é apresentada no Apêndice A, temos que a constante de equilíbrio sólido-líquido (S-L) de cada componente i numa mistura de petróleo é fornecida pela expressão:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{a \cdot PM_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{b \cdot PM_i}{2R} \left(\frac{T_i^{f2}}{T} + T - 2T_i^f \right) \right\}$$

; $i = 1, n$ (III-14)

onde as constantes a e b utilizadas são as fornecidas num estudo anterior sobre o comportamento de fases S-L em misturas de petróleo. Seus respectivos valores são [Ref. 42]:

$$a = 0.3033 \text{ cal / (g.K)}$$

e

$$b = -4.635 \times 10^{-4} \text{ cal / (g.K}^2\text{)}$$

No presente trabalho, o cálculo da transição S-L dos componentes de uma mistura de petróleo será feito levando-se em conta a variação que ocorre nas capacidades caloríficas desses componentes nesse processo, expressa pelo segundo e terceiro termos dentro da função exponencial na eq. (III-14). À temperaturas abaixo da T.P.P. - onde está assegurada a existência de ambas as fases, poderemos então calcular o *flash* bifásico sólido-líquido. E com isso verificar a distribuição e a composição de ambas as fases em equilíbrio numa determinada condição. O *flash* consiste no desenvolvimento do processo da separação das fases em equilíbrio em termos matemáticos. Ele é apresentado através das equações do balanço de material feito para ambas as fases envolvidas no equilíbrio calculado.

Consideremos que F moles de uma mistura de alimentação para um processo, com composição $\{z_i\} \equiv (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)$ entram num ambiente à uma determinada condição (T, P) para sofrer uma separação de fases sólido-líquido. Nessa separação, haverá a formação de L moles da fase líquida, com composição $\{x_i^L\} \equiv (x_1^L, x_2^L, x_3^L, \dots, x_n^L)$, e S moles da fase sólida, com composição $\{x_i^S\} \equiv (x_1^S, x_2^S, x_3^S, \dots, x_n^S)$. Fazendo o balanço de material em termos globais, temos que:

$$L + S = F \quad (\text{III-15})$$

Sem perder a generalidade, podemos considerar que $F=1$. Então, os valores de L e S corresponderão às frações molares de cada fase. Assim, teremos a seguinte expressão para representar a eq. (III-15):

$$L + S = 1 \quad (\text{III-16})$$

Fazendo o mesmo balanço, agora para cada componente da mistura, obteremos [50]:

$$L \cdot x_i^L + S \cdot x_i^S = z_i \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-17})$$

onde, por definição, os x_i^L 's estão relacionados aos x_i^S 's através das constantes de equilíbrio sólido-líquido [Ref. 50]:

$$x_i^S = K_i^{SL} \cdot x_i^L \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-18})$$

Para desenvolver o processo de separação entre essas fases, os conjuntos $\{z_i\}$ e $\{K_i^{SL}\} \equiv (K_1^{SL}, K_2^{SL}, K_3^{SL}, \dots, K_n^{SL})$ devem ser conhecido *a priori*. O sistema formado pelas eqs. (III-16), (III-17) e (III-18) pode ser então resolvido e apresentar soluções através de diferentes expressões, entre as quais [Ref. 50]:

$$x_i^L = \frac{Z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S} \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-19})$$

e

$$x_i^S = \frac{K_i^{SL} \cdot Z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S} \quad ; i = 1, n \quad (\text{III-20})$$

A meta do cálculo de uma separação de fases S-L pode ser colocada como sendo a de encontrar um valor de S ($0 < S < 1$) para o qual [Ref. 50]:

$$\sum_i^n x_i^L = 1 \quad (\text{III-21})$$

e

$$\sum_i^n x_i^S = 1 \quad (\text{III-22})$$

ou, pelas eqs. (III-19) e (III-20):

$$F_1(S) = \sum_i^n \frac{Z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S} - 1 = 0 \quad (\text{III-23})$$

e

$$F_2(S) = \sum_i^n \frac{K_i^{SL} \cdot Z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S} - 1 = 0 \quad (\text{III-24})$$

As equações (III-23) e (III-24) se equivalem, e qualquer uma das duas pode servir como base de cálculo para a separação de fases S-L. Entretanto, ambas essas equações apresentam o inconveniente de serem extremamente não-lineares em S , além de exibirem extremos no intervalo $0 < S < 1$. Essa última característica requer precauções especiais quando da utilização de métodos numéricos para a solução do sistema de equações. Isso será feito com a ajuda do *Método de Rachford-Rice* (Apêndice B) para resolver o sistema de equações do balanço de materiais global e por componente em termos molares. A solução do sistema será pesquisada numa determinada temperatura, iterativamente, através do *Método de Newton* (Apêndice C). A fim de identificar a temperatura em que há a formação do 1º cristal, levaremos em conta as características mais importantes da mistura nesse instante [Ref. 50]:

a) a massa desse 1º cristal é desprezível perante a massa total da mistura de onde ele se forma. Ou, em termos da fração molar da mistura que se solidifica à essa temperatura:

$$S = 0 \quad \text{(III-25)}$$

b) a composição inicial da mistura não deve ser alterada quando da formação desse 1º cristal, visto possuir ele uma massa desprezível, e portanto incapaz de causar alguma alteração na composição da fase líquida nesse instante. Em termos matemáticos, é o mesmo que supor que:

$$x_i^L = z_i \quad ; i = 1, n \quad \text{(III-26)}$$

A fim de calcular a T.P.P. de uma mistura de petróleo, os resultados colocados pelas eqs. (III-25) e (III-26) podem ser levados na eq. (III-24) e resolvendo o sistema formado. A T.P.P. das misturas será calculada conforme é apresentado no Apêndice B. Para calcular as constantes de equilíbrio S-L segundo a eq. (III-14), será necessário avaliar as propriedades dos componentes quando puros (PM_i^L , T_i^{fL} e Δh_i^{fL}) e quando nas duas fases da mistura com composição $\{z_i\}$ (γ_i^{L1} e γ_i^{S1}), cada qual com sua composição $\{x_i^L\}$ e $\{x_i^S\}$. As propriedades dos componentes quando puros foram obtidas segundo a forma utilizada tradicionalmente em trabalhos semelhantes anteriores, conforme foi apresentado no Cap. II. Das correlações citadas na literatura consultada, as que foram utilizadas nesse trabalho são apresentadas no Cap. VI. Os coeficientes de atividade dos componentes em ambas as fases poderão ser calculados com a adoção de uma das três teorias citadas no Cap. II, que serão apresentadas no próximo capítulo [Refs. 11,17,27,42,55,56].

CAPÍTULO IV

TEORIAS PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO

A partir do desenvolvimento do equilíbrio entre as fases sólida e líquida das misturas de petróleo, como apresentado no Capítulo III, chegou-se à expressão para as constantes de equilíbrio S-L para os componentes - eq. (III-14).

As propriedades do equilíbrio S-L serão avaliadas com a utilização da expressão das constantes desse equilíbrio para os componentes. Mas, para proceder os cálculos necessários, será preciso avaliar as propriedades e parâmetros em função dos quais elas são expressas. Supondo-se conhecidas a composição global da mistura [$\{z_i\}=(z_1, z_2, \dots, z_n)$] e as propriedades individuais de seus componentes (T_i^f e Δh_i^f), será necessário alguma forma de avaliar a influência da composição no comportamento dos componentes em cada fase. Essa influência é quantificada pelos seus respectivos coeficientes de atividade.

As três teorias a serem apresentadas a seguir são utilizadas, cada uma num determinado modelo termodinâmico. Elas serão apresentadas e fornecidas as expressões dos coeficientes de atividade, quando necessário, segundo a adoção de suas hipóteses. Finalmente, serão fornecidas equações para as constantes de equilíbrio obtidas a partir do conhecimento das expressões desses coeficientes de atividade, segundo cada teoria/modelo.

TEORIA DAS SOLUÇÕES IDEAIS

A utilização dessa teoria para ambas as fases num equilíbrio S-L leva à adoção do modelo da idealidade. Os cálculos segundo esse modelo são feitos desprezando-se a influência da composição da mistura no comportamento de fases de seus componentes. Ele seria função somente das propriedades dos componentes quando puros.

Constantes de Equilíbrio

O comportamento ideal de um componente, de acordo com a análise apresentada no Capítulo III, pode ser expresso pelo valor da unidade atribuído aos coeficientes de atividade dos componentes da mistura. A adoção do comportamento ideal para ambas as fases implica em adotar a unidade como sendo o valor desses coeficientes, em ambas as fases. Isto é:

$$\gamma_i^L = 1 \quad \text{e} \quad \gamma_i^S = 1 \quad ; i = 1, n \quad (\text{IV-1})$$

Levando a eq. (IV-1) na eq. (III-14), podemos obter a expressão das constantes de equilíbrio S-L segundo a teoria das soluções ideais:

$$K_i^{SL, ID} = \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{aPM_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{bPM_i}{2R} \left(\frac{T_i^{f2}}{T} + T - 2T_i^f \right) \right\}$$

$$; i = 1, n \quad (\text{IV-2})$$

onde

$$a = 0.3033 \text{ cal}/(\text{g.K}) \quad [42]$$

$$b = -4.635 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{g.K}^2)$$

TEORIA DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Essa teoria, conforme proposta por Flory-Huggins, será aqui utilizada para descrever o comportamento apenas dos componentes da fase líquida. A fase sólida será considerada ideal, possuindo todos os coeficientes de atividade de seus componentes o valor da unidade [Ref. 17].

Desenvolvimento

Para descrever o comportamento não-ideal de um componente da fase líquida, será necessário calcular seu coeficiente de atividade. Da definição termodinâmica desse coeficiente para um componente de uma mistura [Ref. 31]:

$$RT \cdot \ln \gamma_i^L = \left(\frac{\partial \underline{G}_m^{Ex}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j [j]} \quad (\text{IV-3})$$

A Termodinâmica também nos diz que [Ref. 31]:

$$\underline{G}_m^{Ex} = \underline{H}_m^{Ex} - T \cdot \underline{S}_m^{Ex} \quad (\text{IV-4})$$

e que, além disso [Ref. 31]:

$$\underline{H}_m^{Ex} = \underline{H}_m - \underline{H}_m^{ID} \quad (\text{IV-5})$$

e

$$\underline{S}_m^{Ex} = \underline{S}_m - \underline{S}_m^{ID} \quad (\text{IV-6})$$

onde

$$\underline{H}_m^{ID} = 0 \quad (\text{IV-7})$$

e

$$\underline{S}_m^{ID} = -R \ln x_i^L \quad (\text{IV-8})$$

Baseada em considerações físicas, a teoria de Flory-Huggins fornece a seguinte expressão para a entalpia devido à mistura de n componentes [Refs. 9,11,17,44]:

$$\underline{H}_m = \frac{RT}{2} \cdot \sum_j^n \sum_i^n n_i \cdot \phi_j^L \cdot \chi_{ij} \quad (\text{IV-9})$$

onde f é a fração volumétrica de componente i na mistura, que é definida por:

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot V_i}{V_m} \quad (\text{IV-10})$$

com V_m sendo o volume molar médio da mistura, que é uma média composta pela soma dos produtos entre os volumes dos componentes e suas respectivas frações molares na mistura.

O parâmetro de interação molecular χ_{ij} pode ser colocado em função dos parâmetros de solubilidade para as misturas de componentes não-polares [Refs. 9,44]:

$$\chi_{ij} = \frac{V_i}{RT} (\delta_i^L - \delta_j^L)^2 \quad (\text{IV-11})$$

onde d_i é o parâmetro de solubilidade do componente i da mistura

A entropia devido à mistura, segundo a teoria das soluções poliméricas, pode ser expressa por [Refs. 9,17,44]:

$$\underline{S}_m = \Delta \underline{S}^C + \underline{S}^R \quad (\text{IV-12})$$

onde o índice C refere-se à parcela configuracional e o índice R à residual. Como não existem diferenças entre as interações moleculares, o último termo pode ser desprezado e considerado nulo. Para o primeiro, referente às misturas multicomponentes, essa teoria fornece a expressão [Refs. 9,17]:

$$\underline{S}_m^C = -R \cdot \sum_i^n n_i \cdot \ln \phi_i^L = \underline{S}_m^L \quad (\text{IV-13})$$

Com os resultados das eqs. (IV-7), (IV-8), (IV-9) e (IV-13), levados nas eqs. (IV-5) e (IV-6), podemos obter:

$$\underline{H}_m^{Ex} = \underline{\Delta H} = \frac{RT}{2} \cdot \sum_j^n \sum_i^n n_i \cdot \phi_j^L \cdot \chi_{ij} \quad (\text{IV-14})$$

$$\underline{S}_m^{Ex} = -R \cdot \sum_i^n n_i \cdot \phi_i^L - R \cdot \sum_i^n n_i \cdot \ln x_i^L = -R \cdot \sum_i^n n_i \ln \frac{\phi_i^L}{x_i^L} \quad (\text{IV-15})$$

Substituindo a eq. (IV-11) na (IV-14), obtemos:

$$\underline{H}_m^{Ex} = \frac{RT}{2} \cdot \sum_i^n \sum_j^n n_i \cdot \phi_j^L \cdot \frac{V_i^L}{RT} (\delta_i^L - \delta_j^L)^2 \quad (\text{IV-16})$$

Mas, como

$$V_i^L = \frac{\phi_i^L}{x_i^L} \cdot V_m^L \quad (\text{IV-17})$$

e

$$n_i = x_i^L \cdot N \quad (\text{IV-18})$$

substituindo esses resultados na eq. (IV-16) e desenvolvendo, obtemos que:

$$\frac{H_m^{Ex}}{2} = \frac{NV_m^L}{2} \sum_i^n \sum_j^n \phi_i^L \cdot \phi_j^L \cdot (\delta_i^L - \delta_j^L)^2 \quad (IV-19)$$

Levando agora as eqs. (IV-15) e (IV-19) na (IV-4) e dividindo por RT, obtemos [Ref. 11]:

$$\frac{G_m^{Ex}}{RT} = \frac{H_m^{Ex}}{RT} - \frac{S_m^{Ex}}{R} = \frac{NV_m^L}{2RT} \sum_i^n \sum_j^n \phi_i^L \cdot \phi_j^L \cdot (\delta_i^L - \delta_j^L)^2 + \sum_i^n n_i \cdot \ln \frac{\phi_i^L}{x_i^L} \quad (IV-20)$$

onde

$$N \cdot V_m^L = \sum_i^n n_i \cdot V_i^L \quad \text{ou} \quad V_m^L = \sum_i^n x_i \cdot V_i^L \quad (IV-21)$$

Fazendo a derivada parcial para um componente i, de acordo com a eq. (IV-3), temos que [Ref. 11]:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G_m^{Ex}}{RT} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \frac{V_i^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_i^L) + \ln \frac{\phi_i^L}{x_i^L} + 1 - \phi_i^L + \sum_{k \neq i} \frac{V_i^L}{V_k^L} \phi_k^L \quad (IV-22)$$

onde

$$\delta_m^L = \sum_i^n \phi_i^L \cdot \delta_i^L \quad (IV-23)$$

Desenvolvendo e agrupando os termos da eq. (IV-22), podemos obter afinal a expressão para os coeficientes de atividade para os componentes da fase líquida segundo a teoria das soluções poliméricas:

$$\gamma_i^L = \exp \left\{ \frac{V_i^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_i^L)^2 + \ln \frac{V_i^L}{V_m^L} + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} \right\} \quad (\text{IV-24})$$

que é a mesma expressão obtida por Chung [Ref. 11].

Constantes de Equilíbrio

Adotando o comportamento ideal para os componentes da fase sólida - segundo o qual seus coeficientes de atividade possuem o valor da unidade, e a eq. (IV-24) para expressar os coeficientes para os componentes da fase líquida, temos que as constantes de equilíbrio S-L segundo esse modelo/teoria serão fornecidas por:

$$K_i^{SL} = K_i^{SL, ID} \cdot \exp \left\{ \frac{V_i^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_i^L)^2 + \ln \frac{V_i^L}{V_m^L} + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} \right\} \quad (\text{IV-25})$$

onde $K_i^{SL, ID}$ pode ser fornecido pela eq. (IV-2).

As propriedades termodinâmicas em termos das quais são expressos os coeficientes de atividade segundo a teoria das soluções poliméricas serão calculados através da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (B-W-R), segundo a metodologia proposta por Lee-Kesler em seu trabalho de 1975. Os procedimentos seguidos são apresentados no Apêndice D e no Cap. VI [Ref. 24].

TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES

O último modelo a ser analisado no presente trabalho é aquele que admite que nenhuma das fases se comporta idealmente. Para representar a não-idealidade dos componentes das fases sólida e líquida, será utilizada a teoria das soluções regulares - para permitir o cálculo de seus coeficientes de atividade.

Desenvolvimento

Uma solução regular é definida como aquela em que a variação da entropia causada pela mistura de seus n componentes pode ser fornecida pelo comportamento ideal - expresso pela eq. (IV-8), com seu volume final correspondendo à soma dos volumes dos componentes que são misturados. Colocando essas hipóteses em termos das funções em excesso, elas podem ser representadas por [Refs. 31,44]:

$$\underline{S}_m^{Ex} = 0 \quad (IV-26)$$

e

$$\underline{V}_m^{Ex} = 0 \quad (IV-27)$$

que, levadas na expressão termodinâmica [Ref. 31]:

$$\underline{G}_m^{Ex} = \underline{U}_m^{Ex} + P \cdot \underline{V}_m^{Ex} - T \cdot \underline{S}_m^{Ex} \quad (IV-28)$$

resulta em:

$$\underline{G}_m^{Ex} = \underline{U}_m^{Ex} \quad (IV-29)$$

A partir das hipóteses da teoria das soluções regulares [eqs. (IV-26) e (IV-27)], da definição termodinâmica da entalpia e da eq.(IV-19), temos que, em termos dos parâmetros de solubilidade de seus componentes, a energia em excesso de uma mistura pode ser fornecida por [Ref. 44]:

$$\underline{U}_m^{Ex} = \frac{NV_m}{2} \cdot \sum_i^n \sum_j^n \phi_i \cdot \phi_j \cdot (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (IV-30)$$

Conhecendo o resultado expresso pela eq. (IV-29), podemos levar a eq. (IV-30) na que define o coeficiente de atividade de um componente numa mistura - eq. (IV-3), e obter:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{U_m^{Ex}}{RT} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (IV-31)$$

onde

$$\delta_m = \sum_i^n \phi_i \cdot \delta_i \quad (IV-32)$$

Segundo esse modelo, o resultado fornecido pela aplicação da teoria das soluções regulares deve ser aplicados à todos os componentes de ambas as fases.

Constantes de Equilíbrio

Adotando a eq. (IV-31) para calcular os coeficientes de atividade dos componentes das fases líquida e sólida - supondo que ambas possuam comportamento não-ideal, teremos:

para os componentes da fase líquida

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L}{RT} (\delta_m^L - \delta_i^L)^2 \quad (\text{IV-33})$$

e, para os da fase sólida

$$\ln \gamma_i^S = \frac{V_i^S}{RT} (\delta_m^S - \delta_i^S)^2 \quad (\text{IV-34})$$

Como, segundo é apresentado no Apêndice A, a variação dos volumes de um componente na transição entre esses estados pode ser desprezada - isto é, $V_i^L = V_i^S = V_i$. Levando então as eqs. (IV-2), (IV-33) e (IV-34) na eq. (III-14), teremos que:

$$K_i^{SL} = K_i^{SL, ID} \cdot \exp \left\{ \frac{V_i}{RT} \left[(\delta_m^L - \delta_i^L)^2 - (\delta_m^S - \delta_i^S)^2 \right] \right\} \quad (\text{IV-35})$$

onde $K_i^{SL, ID}$ é fornecido pela eq. (IV-2), segundo a hipótese relativa à variação das capacidades caloríficas adotada.

Os volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fase líquida serão também calculados através da equação de estado de B-W-R.

Devido à verificação de que na fase sólida ocorrem igualmente transições entre diferentes estruturas, envolvendo variações expressivas na entalpia de um determinado componente, é necessário adicionar elevadas parcelas à energia necessária para a

vaporização de um componente desde a sua fase sólida até o estado de um gás ideal. Com isso, os parâmetros de solubilidade dos componentes na fase sólida devem ser consideravelmente maiores do que seus respectivos valores na fase líquida.

Num trabalho recente foram apresentadas correlações - apresentadas no Cap. II, que estimam os parâmetros de solubilidade de um componente em ambas as fases. Comparando os valores desses parâmetros na fase líquida com os referentes à fase sólida utilizados por seus autores, verificamos que esses são consideravelmente mais elevados [Ref. 42].

Na falta de um procedimento de cálculo desses parâmetros de solubilidade na fase sólida semelhante ao utilizado para os da fase líquida - calculados pela equação de B-W-R, decidimos incorporar à esses a diferença entre os valores calculados pelas correlações apresentadas nesse referido trabalho, que foram fornecidas nas eqs. (II-10) e (II-11) [Ref. 42]:

$$\Delta\delta_i = 1.09 + (a_2 - a_1) \cdot (\ln C_N - \ln 7) \quad (\text{IV-36})$$

onde

$$a_1 = 0.5914 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$a_2 = 5.763 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

e

C_N = número de átomos de carbono

$$\Delta\delta_i = \delta_i^S - \delta_i^L$$

Sendo δ_i^L o valor do parâmetro de solubilidade do componente i calculado pela equação de B-W-R, na fase líquida, o valor do parâmetro desse componente na fase sólida será fornecido por:

$$\delta_i^S = \delta_i^L + 1.09 + a_3 \cdot (\ln C_N - \ln 7) \quad (\text{cal/cm}^3\text{)}^{1/2} \quad (\text{IV-37})$$

onde

$$a_3 = 5.249 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

CAPÍTULO V

MISTURAS DE PETRÓLEO

As propriedades que influenciam no cálculo das constantes de equilíbrio de fases sólido-líquido (vide Cap. IV) são de dois tipos: as relativas aos componentes individuais e as que são função da composição. É necessário então identificar e quantificar todos os componentes de uma mistura de petróleo, para conhecer tanto as propriedades individuais de cada componente quanto a composição real da mistura.

Os hidrocarbonetos que compõem uma mistura de petróleo possuem várias características distintas, e podem ser agrupados em alguns grupos principais. Esses grupos são denominados funcionais e os hidrocarbonetos que os integram possuem as características individuais determinadas principalmente por diferentes estruturas moleculares ou tipos de ligação entre os átomos em sua cadeia. A diferença principal entre os componentes de um mesmo grupo funcional está geralmente relacionada com o número de átomos de carbono em suas cadeias.

Esses hidrocarbonetos compreendem uma grande variedade, podendo possuir diferentes números de átomos de carbono em suas cadeias - já foram identificados compostos até C_{100} . Os principais grupos funcionais a que pertencem os componentes de uma mistura de petróleo são: parafínicos, naftênicos e aromáticos. As diferentes características de cada grupo fazem com que os comportamentos de fase S-L exibido pelos integrantes de cada um sejam razoavelmente distintos entre si. E, quando misturados a outros tipos de componentes, influenciem e sofram a influência desses, através das interações moleculares que se estabelecem entre compostos de natureza diferente. Quando as fases em equilíbrio são condensadas como a sólida e a líquida essas interações devem ser consideradas, pois a proximidade entre as moléculas faz com que elas se dêem de forma muito mais efetiva. Dependendo das características exibidas por seus componentes, uma mistura de petróleo pode apresentar um caráter global médio variável. O comportamento de fases S-L de uma mistura é muito influenciado pelo seu caráter global, pois a precipitação da parafina ocorre de formas diferentes em misturas que apresentem caráter bem distinto [Refs. 31,42,44].

A tarefa de identificar e quantificar cada componente numa mistura de petróleo é onerosa e de alcance limitado. No presente trabalho, os componentes foram reunidos segundo seu número de átomos de carbono, inclusive aqueles que puderam ser individualizados na análise composicional das misturas utilizadas nos levantamentos experimentais. Trabalhos anteriores apresentam formas alternativas de se atribuir um comportamento médio à cada corte identificado que não tenha sido individualizado numa análise composicional que empregue o método da destilação. Um corte é o conjunto formado pelos componentes com um mesmo número de átomos de carbono em sua cadeia [Refs. 10,53,54].

Na avaliação das propriedades termodinâmicas dos cortes composicionais das misturas de petróleo analisadas no presente trabalho, foi utilizada a equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (B-W-R) (Apêndice D) em sua forma generalizada. O primeiro passo para se utilizar uma equação de estado no cálculo de propriedades P-V-T de fases em equilíbrio é a caracterização da mistura. Através dessa caracterização são avaliadas as propriedades necessárias aos cálculos através de equações de estado - temperatura e pressão críticas e fator acêntrico. A caracterização dos cortes consiste em atribuir valores às propriedades físicas em função das quais as propriedades críticas são estimadas - geralmente densidade (@ 60°F/60°F) e temperatura de ebulição. A literatura apresenta correlações que utilizam essas propriedades no cálculo das propriedades críticas e fator acêntrico [Refs. 4,10,13,24,40,47].

As propriedades termodinâmicas dos cortes composicionais necessárias ao cálculo dos coeficientes de atividade, segundo os modelos/teorias apresentados no Cap. IV são o volume e o parâmetro de solubilidade. Tais propriedades são avaliadas pela equação de B-W-R para os componentes da fase líquida. Foi escolhida a temperatura de 25 °C (298.15 K) como referência - *datum temperature* - para avaliar essas propriedades dos componentes. Como à essa temperatura os componentes mais pesados das misturas de petróleo já estariam na fase sólida, o resultado do emprego de uma equação de estado no cálculo das referidas propriedades perderia precisão. Esse problema foi contornado de forma consistente extrapolando-se os valores fornecidos pela equação de estado à temperaturas mais elevadas. Com isso, foram obtidos seus valores à temperatura de 25 °C - como se esses componentes pesados ainda fossem líquidos à essa temperatura [Refs. 4,24,44].

Composição Molar

Para que se possa proceder aos cálculos do equilíbrio S-L, será empregado o sistema formado pelas equações do balanço de massa global e por componente, além da definição das constantes de equilíbrio relativas à cada componente da mistura em análise. O procedimento de cálculo segue o método de Rachford-Rice (Apêndice B), utilizando o método de Newton (Apêndice C) para efetuar-lo em computador. As equações de tais balanços segundo o primeiro método citado acima, entretanto, são apresentadas em bases molares. Para utilizá-lo, portanto, a composição de alimentação ao processo, $\{z_i\}$, deverá ser antes estabelecida em termos das frações molares relativas à cada um de seus componentes.

A fração molar de um determinado componente numa mistura corresponde à razão entre o seu número de moles na mistura e o número de moles total na mesma. O seu número de moles é obtido dividindo-se sua massa total na mistura pelo seu peso molecular. O número total de moles na mistura seria então igual à soma de todas essas razões para seus componentes.

O cômputo desses totais é impraticável para as misturas de petróleo. Entretanto, existem meios de obter a composição em massa para essas misturas (vide Cap. VII). Com os teores em massa e os pesos moleculares referentes à seus componentes, a composição molar da mistura pode ser obtida, através do procedimento apresentado à seguir.

Sabemos que:

$$z_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (V-1)$$

com

$$n_i = \frac{m_i}{PM_i} \quad (V-2)$$

e

$$n_T = \sum_i^{n+} n_i = \sum_i^{n+} \frac{m_i}{PM_i} \quad (V-3)$$

Substituindo-se as eqs. (V-3) e (V-2) na (V-1), obtemos:

$$z_i = \frac{m_i / PM_i}{\sum_1^{n+} m_i / PM_i} \quad (V-4)$$

Nas eqs. (V-3) e (V-4), $n+$ representa o componente residual da mistura, que reúne o n -ésimo componente por número de átomos de carbono e os mais pesados que ele. Numa análise composicional usual é impossível discretizar totalmente - em número de átomos de carbono - a composição em massa de uma mistura de petróleo, além de um determinado limite. Considerando esse limite como o $(n-1)$ -ésimo componente, todos os demais com maior número de átomos de carbono estarão reunidos no componente $n+$.

Se dividirmos o numerador e o denominador da eq. (V-4) por $m_T =$ massa total da mistura, ficaremos com:

$$z_i = \frac{\frac{1}{m_T} \cdot (m_i / PM_i)}{\frac{1}{m_T} \cdot \sum_1^{n+} (m_i / PM_i)} = \frac{(m_i / m_T) \cdot \frac{1}{PM_i}}{\sum_1^{n+} (m_i / m_T) \cdot \frac{1}{PM_i}} \quad (V-5)$$

Mas, como $(m_i / m_T) = FW_i =$ fração em massa do componente i , temos:

$$z_i = \frac{FW_i / PM_i}{\sum_1^{n+} (FW_i / PM_i)} \quad ; i = 1, n \quad (V-6)$$

Então, a composição molar de uma mistura de petróleo também pode ser calculada através do conhecimento das frações em massa e dos pesos moleculares relativos à todos os seus componentes.

O método utilizado para se conhecer o peso molecular do componente n^+ se baseou no conhecimento do peso molecular de uma fração pesada C_{p^+} das misturas. Essa fração foi obtida através dos testes padronizados *ASTM D86* ou *D1160* - o mais apropriado para a amostra analisada. Esses testes consistiram de destilações até uma temperatura-limite, que faz o corte dos componentes pelo número de átomos de carbono que possuam. Essas temperaturas correspondem aos pontos de ebulição das *n*-parafinas com o número de átomos de carbono especificado.

Através do peso molecular de uma determinada fração pesada conhecido e de uma análise composicional em termos dos teores em massa, podemos determinar o peso molecular relativo ao componente n^+ - dito residual. A forma de se fazer essa determinação é apresentada a seguir.

Do balanço de massa, em termos das frações molares, de uma mistura, sabemos que:

$$z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_{n^+} = 1 \quad (V-7)$$

Substituindo, na eq. (V-7), os z_i 's pelos fornecidos pela eq. (V-6), ficamos com:

$$\frac{FW_1/PM_1}{SOMA} + \frac{FW_2/PM_2}{SOMA} + \frac{FW_3/PM_3}{SOMA} + \dots + \frac{FW_{n^+}/PM_{n^+}}{SOMA} = 1 \quad (V-8)$$

com

$$SOMA = \sum_i^{n^+} \left(\frac{FW_i}{PM_i} \right) \quad (V-9)$$

A eq. (V-8) pode ser colocada sob outras formas:

$$\frac{FW_1/PM_1}{SOMA} + \frac{FW_2/PM_2}{SOMA} + \dots + \frac{FW_p/PM_p}{SOMA} + \dots + \frac{FW_{n^+}/PM_{n^+}}{SOMA} = 1 \quad (V-10)$$

e

$$\frac{FW_1/PM_1}{SOMA} + \frac{FW_2/PM_2}{SOMA} + \dots + \frac{FW_{p+}/PM_{p+}}{SOMA} = 1 \quad (V-11)$$

Comparando as eqs. (V-10) e (V-11), podemos concluir que:

$$\frac{FW_{p+}/PM_{p+}}{SOMA} = \frac{FW_p/PM_p}{SOMA} + \frac{FW_{p+1}/PM_{p+1}}{SOMA} + \dots + \frac{FW_{n+}/PM_{n+}}{SOMA} \quad (V-12)$$

onde PM_{p+} = peso molecular da fração pesada (C_{p+})

ou

$$\left(\frac{FW_{p+}}{PM_{p+}} \right) = \left(\frac{FW_p}{PM_p} \right) + \dots + \left(\frac{FW_{n+}}{PM_{n+}} \right) \quad (V-13)$$

de onde podemos concluir que o peso molecular do componente residual será fornecido por:

$$PM_{n+} = \frac{FW_{n+}}{\left(\frac{FW_{p+}}{PM_{p+}} \right) - \sum_{i=p}^{n-1} \left(\frac{FW_i}{PM_i} \right)} \quad (V-14)$$

onde:

PM_{n+} = peso molecular do componente residual de uma mistura de petróleo

FW_{n+} = fração em massa desse componente, que é obtida pelo complemento da soma das frações em massa dos componentes discretizados pela análise composicional

PM_{p+} = peso molecular da fração pesada

FW_{p+} = fração em massa relativa à essa fração pesada, que é obtida pela soma dos FW_i 's, de $i = P$ até $i = n+$

PM_i = peso molecular do componente i na mistura

FW_i = fração em massa do componente i na mistura, obtida numa análise composicional.

Conhecendo então todos os PM_i 's, de 1 a n, podemos calcular todas as razões (FW/PM_i) e sua soma. E, com isso, podemos obter as frações molares dos componentes da mistura através da eq.(V-6).

A metodologia adotada para conhecer os valores dos pesos moleculares dos componentes consistiu em atribuir um valor médio à cada um, conforme é citado na literatura. O peso molecular da fração pesada foi estimado através de uma correlação, apresentada pelo *API*, que é fornecida por [Refs. 2,23,53,54]:

$$PM = 2.048 \times 10^2 \cdot \exp[0.00218T_b - 3.07GS] \cdot T_b^{0.118} \cdot GS^{1.88} \quad (V-15)$$

A correlação apresentada na eq. (V-15) foi utilizada no presente trabalho para avaliar o peso molecular das frações pesadas C_{10+} das misturas utilizadas nos levantamentos experimentais. As densidades dessas frações foram determinadas experimentalmente, mas as temperaturas médias de ebulição foram obtidas através da correlação de Watson, que é expressa em função da densidade e do fator de caracterização dessas frações. Esses fatores de caracterização são os mesmos já apresentados acima. Apesar da correlação *API* fornecer boas estimativas para o peso molecular, essa propriedade pode ser avaliada com mais precisão quando determinada de forma experimental direta. Um método experimental utilizado com essa finalidade e muito citado na literatura, é o método da crioscopia, apresentado à seguir no Cap. VII [Refs. 11,17,41,42].

Na Tabela V-1 são apresentados os pesos moleculares dos componentes acima de C_6 utilizados no presente trabalho, conforme apresentados na literatura.

Tabela V-1. Pesos moleculares atribuídos aos componentes das misturas de petróleo [Refs. 23,53,54]

Componente	Peso Molecular	Componente	Peso Molecular
C ₆	84	C ₂₀	275
C ₇	96	C ₂₁	291
C ₈	107	C ₂₂	300
C ₉	121	C ₂₃	312
C ₁₀	134	C ₂₄	324
C ₁₁	147	C ₂₅	337
C ₁₂	161	C ₂₆	349
C ₁₃	175	C ₂₇	360
C ₁₄	190	C ₂₈	372
C ₁₅	206	C ₂₉	382
C ₁₆	222	C ₃₀	394
C ₁₇	237		
C ₁₈	251		
C ₁₉	263		

Caracterização dos Componentes

A composição em cortes fornecida por uma análise composicional como a empregada no presente trabalho, não é capaz de identificar as várias espécies de componentes de uma mistura de petróleo que possuem o mesmo número de átomos de carbono em suas cadeias. Esses componentes podem pertencer a diferentes grupos funcionais (ou séries homólogas) e o comportamento de fases dos componentes que pertencem a diferentes grupos pode variar bastante. A influência que exercem sobre o comportamento global de fases da mistura é função de sua concentração na mesma. Inversamente, o comportamento global exibido por uma determinada mistura é função dos componentes do grupo que possui a fração mais expressiva em sua composição.

A fim de evitar desvios na estimativa das propriedades de cada corte na mistura, o meio científico vem se preocupando em buscar formas de caracterizar as misturas de petróleo. Isso pode ser feito através de vários métodos sugeridos na literatura. O método que será utilizado nesse trabalho trata o petróleo, acima do primeiro corte não identificado individualmente numa análise composicional, como sendo formado por componentes com um determinado número de átomos de carbono em suas moléculas. Isso sem identificar o grupo funcional ao qual pertencem esses componentes. Segundo essa forma de enxergar a composição de uma mistura de petróleo, o caráter exibido por cada um dos seus cortes composicionais é reflexo da influência dos componentes individuais segundo o grupo funcional a que pertençam, compondo uma "média" geral dos comportamentos individuais exibidos por cada componente que entra em sua composição. Esse comportamento "médio" baseia-se principalmente na viscosidade e na densidade (@ 60°F/ 60°F) de uma fração pesada da mistura - que foi a mesma cujo peso molecular foi determinado para o cômputo da composição molar. O método experimental utilizado para determinar o fator de caracterização da fração pesada foi o *UOP 375-86* [Refs. 41,53,54].

Com essas propriedades, pode-se determinar o fator de caracterização de uma fração qualquer da mistura. O método de caracterização utilizado aqui é o de supor que todos os cortes composicionais possuam fatores de caracterização iguais ao determinado experimentalmente, como apresentado na literatura. Com isso, as densidades relativas à cada corte composicional podem ser calculadas pela correlação de Watson, que definiu inicialmente esse fator de caracterização, K_{wi} para um composto hidrocarboneto [Ref. 53,54]:

$$K_{wi} = \frac{T_{bi}^{1/3}}{GS_i} \quad (V-16)$$

para T_b (temperatura de ebulição) em graus R e sendo GS_i a densidade (@ 60°F/60°F) relativas à esse componente.

Para obter as densidades (@ 60°F/60°F) relativas à cada componente de uma mistura através da eq. (V-16) e do fator de caracterização da fração pesada, é preciso dispor das temperaturas de ebulição de cada um. As temperaturas de ebulição utilizadas para calcular as densidades foram as temperaturas médias, conforme citadas na literatura. Essas temperaturas são apresentadas na Tabela V-2 [Ref. 23].

Tabela V-2. Temperaturas de ebulição atribuídas aos componentes das misturas de petróleo (em graus K) [Ref. 23]

Componente	Temperatura de Ebulição(K)	Componente	Temperatura de Ebulição(K)
C ₆	337	C ₂₀	612
C ₇	366	C ₂₁	624
C ₈	390	C ₂₂	637
C ₉	416	C ₂₃	648
C ₁₀	439	C ₂₄	659
C ₁₁	461	C ₂₅	671
C ₁₂	482	C ₂₆	681
C ₁₃	501	C ₂₇	691
C ₁₄	520	C ₂₈	701
C ₁₅	539	C ₂₉	709
C ₁₆	557	C ₃₀	719
C ₁₇	573		
C ₁₈	586		
C ₁₉	598		

Como no caso dos pesos moleculares, foi necessário calcular a densidade do componente n+ (residual da cromatografia) das misturas. Esses cálculo se baseou na densidade da fração pesada utilizada anteriormente e na composição em massa computada através da análise composicional. Ele se baseou no balanço de massa feito em termos das densidades relativas à cada corte composicional do petróleo, onde a densidade da mistura é fornecida pela média em massa das densidades dos cortes. Ou seja:

$$GS_o = FW_1 \cdot GS_1 + FW_2 \cdot GS_2 + \dots + FW_p \cdot GS_p + \dots + FW_{n+} \cdot GS_{n+} \quad (V-17)$$

Que também poderia ser apresentada em termos da densidade de uma fração pesada:

$$GS_o = FW_1 \cdot GS_1 + FW_2 \cdot GS_2 + \dots + FW_{p+} \cdot GS_{p+} \quad (V-18)$$

Como no caso do peso molecular do componente residual (n+), visto no item anterior, podemos comparar as eqs. (V-17) e (V-18) e concluir que:

$$GS_{n+} = \frac{FW_{p+} \cdot GS_{p+} - \sum_{i=1}^{n-1} FW_i \cdot GS_i}{FW_{n+}} \quad (V-19)$$

A temperatura de ebulição do corte residual foi avaliada através da correlação de Pedersen *et al.*, que é fornecida por [Ref. 40]:

$$PM_{n+} = 2.4519 \times 10^{-7} \cdot \frac{T_{b_{n+}}^{3.2156}}{GS_{n+}^{.9371}} \quad (V-20)$$

$$\therefore T_{b_{n+}} = \left\{ \frac{[PM_{n+} \cdot GS_{n+}^{.9371}]}{2.4519 \times 10^{-7}} \right\}^{1/3.2156} \quad (V-21)$$

Dessa forma, foram obtidos os pesos moleculares, as densidades e as temperaturas de ebulição de todos os cortes composicionais das misturas de petróleo analisadas no presente trabalho.

CAPÍTULO VI

PROPRIEDADES DOS COMPONENTES

O comportamento de fases sólido-líquido de uma mistura de petróleo é avaliado pela Termodinâmica através das constantes de equilíbrio de seus componentes nessas duas fases. No cômputo dessas constantes, entram dois fatores que devem ser considerados (vide Cap. III): um, que depende apenas das propriedades individuais dos componentes; e outro, que expressa a influência da composição da mistura no comportamento de fases de cada um.

Conforme foi apresentado no Cap. IV, o primeiro fator representa o comportamento ideal dos componentes da mistura. Para estimar esse fator é necessário dispor dos valores de duas propriedades do processo de fusão/solidificação de cada componente: a temperatura em que ocorre essa transição de fases e o calor - ou variação na entalpia - nela envolvida.

Nesse mesmo Cap. IV foram também apresentadas expressões para os argumentos em função dos quais o segundo fator é obtido: os coeficientes de atividade dos componentes da mistura. O coeficiente de atividade de um componente expressa o afastamento de seu comportamento da idealidade. Segundo as teorias para representar a não-idealidade, os coeficientes de atividade podem ser calculados em função dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes na fase líquida. Essas propriedades são calculadas através da equação de estado de Benedict-Webb-Rubin. Para a utilização de uma equação de estado no cálculo dessas propriedades, é necessário estimar algumas propriedades termodinâmicas dos componentes - temperaturas e pressões críticas e fator acêntrico. Os procedimentos envolvidos nesse cálculo são apresentados no Apêndice D. Esses procedimentos diretos, no entanto, dizem respeito somente aos componentes que se apresentarem na fase líquida na condição em que essas propriedades serão avaliadas através dessa equação de estado. Como na composição das misturas de petróleo existem também componentes com elevado peso molecular e temperaturas de fusão, a forma de obtenção das propriedades termodinâmicas desses componentes não pode ser direta, através da equação de estado. A forma utilizada no presente trabalho para avaliar essas propriedades para esses componentes será também apresentada à seguir.

Temperaturas de Fusão

Por ser muito grande o número de componentes distintos de uma mistura de petróleo, além de escassos os dados experimentais a respeito de suas propriedades, é inviável conhecer as temperaturas de fusão de todos. Os dados existentes na literatura dizem respeito geralmente à classes específicas de hidrocarbonetos, como as n-parafinas. As temperaturas de fusão desses compostos são invariavelmente as mais elevadas entre os hidrocarbonetos com um determinado número de carbonos em suas moléculas [Ref. 20].

A forma apresentada em trabalhos anteriores semelhantes ao aqui desenvolvido para fornecer os valores dessas temperaturas para os componentes, com um determinado peso molecular, utiliza correlações. Essas correlações foram inicialmente ajustadas às temperaturas de fusão relativas às n-parafinas, dados muito citados na literatura. A correlação desenvolvida em cima desses dados vem sendo desde então utilizada nos trabalhos sobre o equilíbrio de fases sólido-líquido em misturas de petróleo. Ela é expressa em função do peso molecular de cada componente, sendo fornecida por [Refs. 11,17,20,27,42,55,56]:

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617 \times PM_i - \frac{20172}{PM_i} \quad (K) \quad (VI-1)$$

Essa equação está, como se pode verificar na Fig. VI-1, ajustada aos valores das temperaturas de fusão das n-parafinas - compostos hidrocarbonetos saturados com cadeia carbônica linear. Ramificações e insaturações que porventura existam na cadeia de um componente das misturas de petróleo tendem a baixar sua temperatura de fusão, se comparada à da n-parafina com o mesmo número de átomos de carbono em sua cadeia. Por causa disso, as temperaturas de fusão dos compostos hidrocarbonetos ramificados, cíclicos ou com insaturações - naftênicos ou aromáticos, podem ser consideravelmente mais baixas do que as dos compostos n-parafínicos com o mesmo número de átomos de carbono em suas moléculas. A existência de compostos não-saturados em praticamente todas as misturas de petróleo fez com que outros autores sugerissem a utilização de outra correlação, capaz de fornecer valores menores para essas temperaturas. Essa correlação

alternativa, que também é expressa em termos dos pesos moleculares dos componentes, é fornecida por [Refs. 17,55]:

$$T_i^f = 402.4 - 0.01896 \times PM_i - \frac{27109}{PM_i} \quad (K) \quad (VI-2)$$

Conforme é apresentado também na Fig. VI-1, os valores fornecidos por essa correlação para as temperaturas de fusão são realmente inferiores aos da eq. (VI-1). Utilizando dados fornecidos num gráfico em outro trabalho, vemos que ela fornece valores mais ajustados às temperaturas de fusão de compostos hidrocarbonetos com comportamento "médio" entre o parafínico e o aromático, que pode ser representado pelos compostos naftênicos [Ref. 17].

No presente trabalho, utilizaremos a correlação apresentada na eq. (VI-1) para fornecer as temperaturas de fusão dos componentes de misturas mais parafínicas - com maior teor de parafina, segundo determinação experimental - através do método *Shell SMS 1789-88* utilizado no presente trabalho ou de outros similares. Para as misturas com menor teor de parafina - que exibam um caráter mais naftênico, por exemplo, daremos preferência à eq. (VI-2) para fornecer as temperaturas de fusão de seus componentes.

A razão para a utilização de correlações diferentes que estabeleçam temperaturas de fusão diferentes para os componentes com o mesmo número de átomos de carbono em diferentes misturas poderá ser concluída imediatamente após a leitura do próximo item no presente texto. Menores temperaturas de fusão levarão à obtenção de calores de fusão mais baixos para os componentes de misturas menos parafínicas. Estudos experimentais sobre o equilíbrio S-L em misturas de petróleo levam à conclusão que o calor (variação da entalpia) envolvido(a) na fusão de componentes naftênicos ou aromáticos é consideravelmente inferior ao de componentes parafínicos [Ref. 46].

Na Fig. (VI-1) mostrada abaixo, é apresentada a forma das curvas das temperaturas de fusão contra o número de átomos de carbono dos componentes para as eqs. (VI-1) e (VI-2). São também apresentados os valores reais dessa temperatura para os diferentes tipos de compostos das misturas de petróleo que são apresentados na literatura [Refs. 17,20].

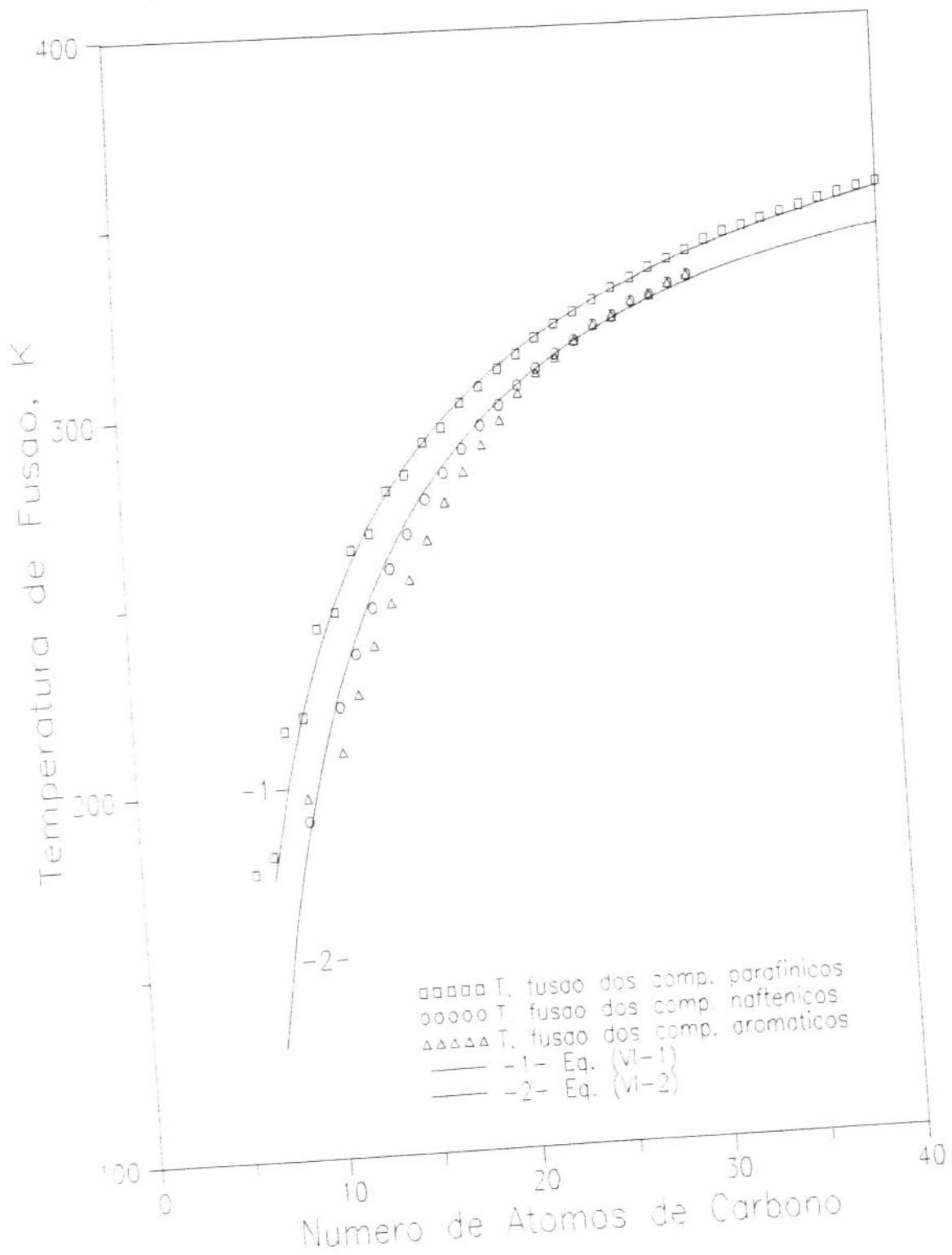


Fig. VI-1. Gráfico das Temperaturas de Fusão x Número de Átomos de Carbono [Refs. 17,20,55]

Calores de Fusão

Pelas mesmas razões citadas no item anterior, torna-se difícil conhecer com exatidão os calores envolvidos no processo de fusão/solidificação dos componentes de uma mistura de petróleo. Da mesma forma que para as temperaturas de fusão, a literatura vem utilizando correlações para estimar o valor dessa propriedade [Refs. 11,17,27,42,55,56].

Won foi quem propôs inicialmente uma correlação para estimar o valor dessa propriedade para os componentes das misturas de petróleo. Baseando-se nos calores de fusão das n-parafinas, ele propôs que os calores de fusão para os componentes das misturas fosse fornecido pela expressão [Ref. 55]:

$$\Delta h_i^f = 0.1426 \times PM_i \times T_i^f \quad (\text{cal/mol}) \quad (\text{VI-3})$$

Como se pode verificar na Fig. VI-2, essa correlação fornece calores de fusão bem elevados, próximos aos valores experimentais para as n-parafinas que são citados na literatura [20]. Analogamente às temperaturas, os calores de fusão das n-parafinas são os mais elevados entre os compostos hidrocarbonetos com um mesmo número de átomos de carbono.

Além dos trabalhos realizados pelo autor, essa correlação foi utilizada em diversos trabalhos subsequentes. Chung propôs uma outra correlação, dessa vez não referenciada à valores experimentais dessa propriedade para componentes reais, mas sim a valores finais de T.P.P.'s calculadas com a sua utilização. Essa correlação, que fornece valores mais conservativos para os calores de fusão dos componentes de uma mistura de petróleo, é também expressa em função dos pesos moleculares e das temperaturas de fusão dos componentes. Ela é fornecida por [Refs. 11,17,27]:

$$\Delta h_i^f = 0.9 \times (PM_i)^{0.55} \times T_i^f \quad (\text{cal/mol}) \quad (\text{VI-4})$$

Conforme também citado no item anterior, estudos experimentais desenvolvidos sobre a precipitação de parafina em misturas de petróleo concluíram que, do calor total envolvido na transição entre as fases sólida e líquida que ocorre entre duas temperaturas para um determinado componente, apenas uma parcela está realmente envolvida na

transição efetiva entre essas duas fases. A maior quantidade do calor envolvido nessa transição deve ser atribuído àquelas que ocorrem entre diferentes estruturas na fase sólida. Para o cômputo das constantes de equilíbrio sólido-líquido, de acordo com o modelo termodinâmico adotado, apenas o calor envolvido na transição sólido-líquido inicial do processo deve ser considerado [Refs. 16,42,43,46].

Baseado em dados experimentais da fração das misturas de petróleo que solidifica à uma determinada temperatura, inferior à sua T.P.P., esses trabalhos citados acima mostraram a necessidade de reduzir consideravelmente os calores de fusão fornecidos pela eq. (VI-3). Isto é, fazendo um ajuste da eq. (VI-3) à dados experimentais da fração de algumas misturas que solidificou em determinadas temperaturas, a eq. (VI-3) teria que ser modificada por uma constante $a = 0.5148$. Com isso, a correlação proposta inicialmente por Won assumiria a forma:

$$\Delta h_i^f = 0.5148 \times \Delta h_i^{f,0} \quad (\text{VI-5})$$

onde $\Delta h_i^{f,0}$ é fornecido pela eq. (VI-3)

No presente trabalho, daremos preferência à utilização da eq. (VI-4) (Chung) para fornecer os calores de fusão dos componentes das misturas de petróleo. A redução proposta pela multiplicação da correlação original de Won pela constante $a = 0.5148$ ajustou-se aos dados experimentais obtidos nos citados trabalhos porque a forma de representar a composição das misturas foi diferente da que é aqui utilizada. E, além disso, atribuiu arbitrariamente à componentes com mesmo número de átomos de carbono diferentes percentuais dos calores de fusão calculados pela eq. (VI-5), segundo o grupo funcional a que pertenciam [Refs. 16,42].

Preferimos nesse trabalho, visto utilizarmos uma composição distribuída apenas segundo o número de átomos de carbono dos componentes das misturas, atribuir temperaturas de fusão diferentes à seus componentes com mesmo número de carbonos em suas cadeias, de acordo com o caráter global por elas exibido - parafínicas ou naftênicas. Essas temperaturas de fusão entram diretamente nas correlações para o cálculo dos calores de fusão. Portanto, para atribuir calores de fusão menores aos componentes de determinado tipo de misturas, basta que utilizemos temperaturas de fusão também um pouco menores. Como apresentado no item anterior, utilizando para as misturas mais pesadas ou naftênicas a eq. (VI-2) para fornecer as temperaturas de fusão, estaremos atribuindo então calores de fusão também menores aos componentes dessas misturas.

Na Fig. VI-2 são apresentadas as curvas relativas às razões $(\Delta h_i^f / T_i^f)$ para as citadas correlações, bem como os valores dessa razão para as propriedades reais das n-

parafinas, no mesmo range de números de átomos de carbono. Nesse gráfico, podemos verificar que as n-parafinas com número par de átomos de carbono até o C_{40} exibem valores que estão num patamar acima das que possuem número ímpar. A correlação de Won serviu entretanto para aproximar a tendência *média* exibida pelas n-parafinas através de uma única equação - não importando se o número de carbonos é par ou ímpar. As demais correlações que podem ser visualizadas no gráfico também representam apenas a tendência da razão $\Delta h_i^f / T_i^f$ crescer com o número de átomos de carbono de um dado componente.

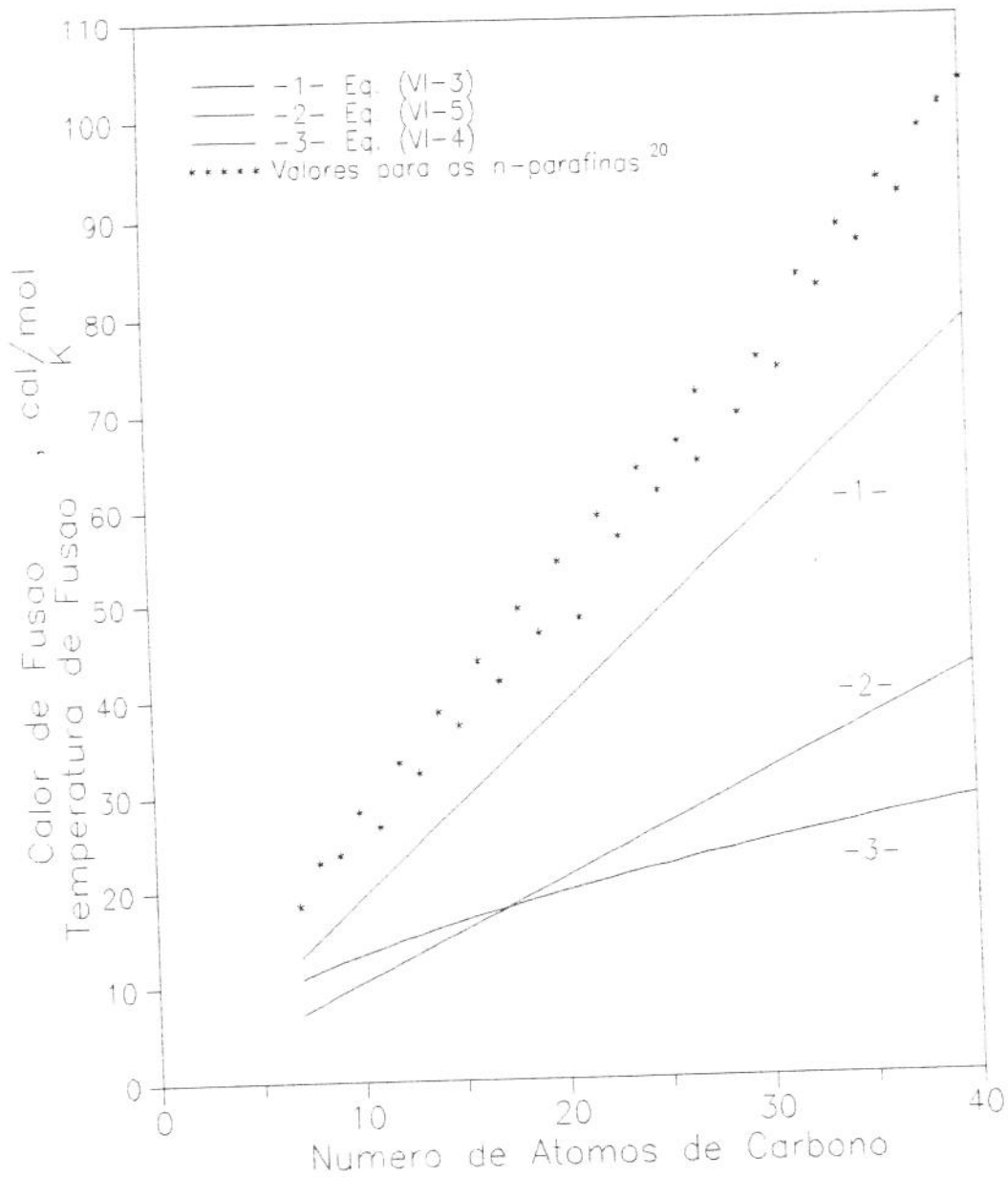


Fig. VI-2. Gráfico das razões $\Delta h_i^f / T_i^f$ x Número de Átomos de Carbono

Propriedades Críticas e Fator Acêntrico

A fim de se poder utilizar uma equação de estado como a de Benedict-Webb-Rubin - a ser utilizada no presente trabalho para avaliar os volumes e os parâmetros de solubilidade dos componentes de uma mistura de petróleo, é necessário o conhecimento de suas temperaturas e pressões críticas, além de seus fatores acêntricos. Na literatura [45] podem ser encontrados os valores dessas propriedades termodinâmicas para uma variedade bem grande de compostos puros. Mas, devido à complexidade da composição das misturas de petróleo e à impossibilidade de se conhecer o teor real de cada um de seus componentes individuais, sua composição foi assumida no presente trabalho como sendo composta por frações - ou pseudo-componentes, que possuem um determinado número de átomos de carbono em sua cadeia. Por isso, para poder atribuir valores médios às propriedades termodinâmicas de cada fração, a literatura apresenta diversas correlações que podem ser utilizadas em seu cálculo. O conjunto de correlações escolhida para fornecer os valores das propriedades termodinâmicas necessárias aos cálculos com a equação de estado considerada - T_c , P_c e ω - foi o das correlações de Lee-Kesler [13,40] [Refs. 13,40,47].

Correlações de Lee-Kesler - como as diversas opções de conjuntos de correlações disponíveis na literatura para o cálculo dessas propriedades termodinâmicas, essas correlações fornecem as propriedades termodinâmicas em função de certas propriedades físicas de um determinado composto. Essas propriedades físicas consistem, para esse conjunto de correlações, das densidades ($60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$) e das temperaturas de ebulição do composto cujas propriedades são calculadas. Para os pseudo-componentes (frações com um certo número de átomos de carbono) das misturas de petróleo utilizadas nos levantamentos experimentais desse trabalho, essas informações são especificadas através do método de caracterização proposto (vide Cap. V). Baseadas nas citadas densidades GS 's, e nas temperaturas de ebulição T_b 's fornecidas após a caracterização das frações (componentes) das misturas, podemos então utilizar as correlações de Lee-Kesler para avaliar suas temperaturas e pressões críticas, além de seus fatores acêntricos.

Temperaturas Críticas:

$$T_{c_i} = 341. + 811GS_i + (0.4244 + 0.1174GS_i) \times T_{b_i} + \frac{(0.4669 - 3.2623GS_i) \times 10^5}{T_{b_i}} \quad (\text{VI-6})$$

Pressões Críticas:

$$\ln P_{c_i} = 0.83634 - \frac{0.0566}{GS_i} - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{GS_i} + \frac{0.11857}{GS_i^2} \right) \times 10^{-3} T_{b_i} + \left(1.4685 + \frac{3.648}{GS_i} + \frac{0.42277}{GS_i^2} \right) \times 10^{-7} T_{b_i} - \left(0.44219 + \frac{1.6977}{GS_i^2} \right) \times 10^{-10} T_{b_i}^3 \quad (\text{VI-7})$$

Fatotes Acêntricos:

$$\omega_i = \frac{\left(\ln P_{c_i} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{B_n}} + 1.28862 \ln T_{B_n} - 0.169347 T_{B_n}^6 \right)}{\left(15.2518 - \frac{15.6975}{T_{B_n}} - 13.4721 \ln T_{B_n} + 0.43577 T_{B_n}^6 \right)} \quad (\text{VI-8})$$

(p/ $T_{B_n} < 0.8$)

ou

$$\omega_i = -7.904 + 0.1352 K_{w_i} - 0.007465 K_{w_i}^2 + 8.359 T_{B_n} + \left(1.408 - \frac{0.01063 K_{w_i}}{T_{B_n}} \right) \quad (\text{VI-9})$$

(p/ $T_{B_n} > 0.8$)

com

$$K_{w_i} = \frac{T_{b_i}^{1/3}}{GS_i} \quad (\text{VI-10})$$

$$T_{B_n} = \frac{T_{b_i}}{T_{c_i}} \quad (\text{VI-11})$$

Volumes e Parâmetros de Solubilidade

Para poder calcular os coeficientes de atividade dos componentes de uma mistura de petróleo - fatores que expressam a não-idealidade de cada um, segundo as teorias para isso utilizadas, é necessário avaliar seus volumes e seus parâmetros de solubilidade na fase líquida [vide eqs. (IV-25) e (IV-35)]. Como foi apresentado anteriormente, essas propriedades serão avaliadas através da equação de estado de B-W-R. Cabe, entretanto, apresentar como essas propriedades serão avaliadas para a extensa gama de componentes na relação de composição das misturas a serem analisadas.

O valor dessas propriedades, conforme apresentado no Apêndice D, depende da temperatura em que elas são avaliadas. Na literatura, vários trabalhos anteriores já fizeram o estudo do comportamento de fases sólido-líquido em misturas de petróleo. Em cada um desses trabalhos, foi utilizada uma das teorias aqui apresentadas (vide Cap. IV) para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes das misturas. Para fazer esse cálculo, foi necessário avaliar os volumes e parâmetros de solubilidade desses componentes. A característica que todos os trabalhos consultados possuem em comum é que para eles essas propriedades termodinâmicas possuem um valor único, qualquer que seja a temperatura em que os cálculos do equilíbrio são feitos no processo de convergência ao resultado final [Refs. 11,17,27,42,55,56].

No cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes segundo a teoria das soluções regulares - eq. (IV-35), podemos ver que esses coeficientes são uma função muito fraca da temperatura, pois $\ln \gamma_i$ é proporcional apenas à $1/T$. Segundo as hipóteses da teoria, o termo $V_i^L(\delta_m - \delta_i)^2 / R$ não sofre muita variação com a temperatura, desde que os componentes analisados sejam apolares e o range de temperaturas analisado não seja muito grande. Ao propor correlações que independem da temperatura para avaliar essas propriedades, estudos anteriores adotaram indiretamente essa hipótese [Refs. 11,17,35,42,44].

No presente trabalho será também adotado esse procedimento. Só que, como foi apresentado inicialmente, ao invés de empregar correlações utilizaremos a equação de estado de B-W-R na avaliação dessas propriedades termodinâmicas. A temperatura de referência que adotaremos para avaliá-las será a mesma utilizada por Won em seu trabalho anterior: 25°C (298.15 K). Na Tabela VI-1 à seguir são apresentados os volumes e parâmetros de solubilidade de algumas substâncias à determinadas condições de (T, P_{atm}) conforme apresentados na literatura, bem como seus valores calculados pela equação de B-W-R segundo a forma proposta no trabalho de Lee-Kesler. Para o cálculo dessas propriedades foram empregados os procedimentos descritos no Apêndice D, além das

propriedades termodinâmicas dos compostos - que foram encontradas na literatura [Refs. 44,45,56]. Como se pode verificar na Tabela, os valores calculados são muito próximos aos reais, o que assegura a precisão da equação no cálculo dessas propriedades.

Tabela VI-1. Valores de volume molar e parâmetro de solubilidade experimentais e calculados com a utilização da equação de estado de B-W-R [Ref. 44].

	Volumes (em cm ³ /mol)		Parâmetros de Solubilidade (em J/cm ³) ^{1/2}	
	Calculados	Experimentais	Calculados	Experimentais(*)
<i>Gases à 90 K</i>				
nitrogênio	36.8	38.1	11.2	10.8
monóxido de carbono	35.9	37.1	12.0	11.7
argônio	26.9	29.0	15.9	13.9
oxigênio	27.3	28.0	15.0	14.7
metano	34.6	35.3	15.4	15.1
tetrafluoreto de carbono	44.2	46.0	17.6	17.0
etano	43.8	45.7	20.0	19.4
<i>Solventes Líquidos à 25°C</i>				
	115.6	117.0	14.4	13.9
isopentano	117.0	116.0	14.5	14.5
n-pentano	134.0	132.0	14.8	14.9
n-hexano	149.9	164.0	15.5	15.3
n-octano	282.8	294.0	16.4	16.3
n-hexadecano	107.6	109.0	16.8	16.8
ciclohexano	97.2	97.0	17.5	17.6
tetracloroeto de carbono	124.7	123.0	17.9	18.0
etilbenzeno	90.4	89.0	18.5	18.8
benzeno	58.1	61.0	21.2	20.5
dissulfeto de carbono				

(*) - Os valores dos parâmetros de solubilidade dos compostos apresentados na tabela acima foram obtidos diretamente via experimental

O procedimento de adotar volumes e parâmetros de solubilidade constantes com a temperatura também será adotado aqui para o cálculo dos coeficientes de atividade segundo a teoria das soluções poliméricas. Chung já havia utilizado essa hipótese em seu trabalho utilizando essa teoria, onde ele propõe correlações que são função apenas do peso molecular de cada componente para avaliar suas propriedades termodinâmicas [Ref. 11].

Segundo o modelo termodinâmico adotado, as propriedades dos componentes na mistura podem ser expressas em função das que eles possuem quando puros, além da composição. Então, a fase na qual um componente se apresenta à temperatura em que suas propriedades termodinâmicas serão avaliadas pela equação de estado de B-W-R é muito importante. Isso porque, como qualquer equação de estado, essa se destina à avaliação dessas propriedades para compostos que se apresentem nas fases vapor e líquida. A precisão dos resultados por ela obtidos cai muito quando essa avaliação é feita à baixas temperaturas. No presente trabalho, à temperatura de referência adotada (25°C) - também conhecida como *datum temperature*, vários dos componentes mais pesados já terão passado para a fase sólida quando puros. Dos componentes com um determinado número de carbonos numa mistura de petróleo, os mais pesados provavelmente já serão sólidos à essa temperatura. O cálculo das propriedades desses componentes pela referida equação na temperatura de referência adotada não seria portanto aconselhável [Ref. 24].

Para resolver esse problema, adotaremos no presente trabalho uma outra alternativa. Na avaliação dessas propriedades à temperatura em questão, será empregada uma extrapolação de seus valores obtidos através da equação de estado de B-W-R à temperaturas mais elevadas, onde provavelmente esses componentes pesados estarão na fase líquida. Essa extrapolação será feita para obter tanto os volumes quanto os parâmetros de solubilidade dos componentes pesados das misturas à 25°C [Ref. 44].

Para as misturas cuja composição é colocada em frações até um número de carbonos em que poucos componentes estariam na fase sólida, a extrapolação será feita individualmente, para cada componente. Quando o número de frações pesadas em que a composição de uma mistura é colocada for maior que dois ou três, utilizaremos o artifício de analisar o comportamento individual extrapolado de apenas alguns componentes intermediários. Com isso faremos um ajuste dos valores diretamente fornecidos pela referida equação para os componentes mais leves, além dos extrapolados para os componentes pesados, ao número de carbonos de cada fração. Assim, poderemos ter uma tendência do comportamento de todos os componentes da mistura, da qual iremos tirar os valores das propriedades relativas aos componentes acima de um certo número de carbonos. O processo acima proposto é desenvolvido e apresentado no Apêndice G, para todas as misturas analisadas no presente trabalho.

É importante lembrar que, apesar das propriedades dos componentes pesados a serem utilizadas nos cálculos do equilíbrio não terem sido obtidas diretamente através da equação de estado de B-W-R, isso em nada invalida a utilização dessa equação. Isso porque as propriedades dos componentes abaixo de um certo número de carbonos foram por ela avaliadas, bem como os valores dos componentes pesados à temperaturas maiores, com a finalidade de tornar a extrapolação possível.

CAPÍTULO VII

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo serão apresentadas as principais técnicas experimentais envolvidas num estudo de natureza semelhante ao que é aqui desenvolvido. Entre as técnicas que serão aqui apresentadas, várias foram utilizadas em trabalhos anteriores publicados na literatura sobre o aparecimento de parafina nas misturas de petróleo [Refs. 11,15,16,17,18,27,28,42,43,46].

Os dados experimentais mais relevantes para o estudo aqui desenvolvido são de dois tipos distintos. Uma diz respeito aos dados gerados pela caracterização das misturas e suas frações - ou componentes, com um determinado número de átomos de carbono em sua cadeia, relativos às suas propriedades físicas. O outro tipo consiste dos dados à respeito das propriedades do equilíbrio termodinâmico que se estabelece entre a fase líquida inicial dessas misturas e a fase sólida que surge quando elas são submetidas à processos de resfriamento. Os princípios da Termodinâmica permitem a simulação do comportamento de fases das misturas de petróleo e o cálculo dessas propriedades do equilíbrio S-L que nelas se estabelece quando sua temperatura é reduzida. Nesse cálculo, são utilizadas as propriedades físicas determinadas através do primeiro tipo de técnicas experimentais citado. Os valores das propriedades do equilíbrio que são calculados através da simulação podem ser então comparado aos experimentais, obtidos através das técnicas do segundo tipo.

Comparando-se os valores calculados dessas propriedades do equilíbrio S-L com os experimentais, poderá ser julgada a adequação dos modelos/teorias utilizados para a simulação do comportamento de fases S-L dessas misturas. Dada a complexidade das misturas de petróleo quanto à sua composição, muitas vezes são necessários pequenos *ajustes* em alguns parâmetros envolvidos nesse cálculo. Quando necessários, geralmente esses ajustes podem ser feitos através do conhecimento dos valores reais de certas propriedades do equilíbrio - cuja determinação é experimental. Daí a necessidade de utilizar técnicas que possuam a maior precisão possível na determinação experimental dessas propriedades.

Os principais dados experimentais do primeiro tipo - relativos às propriedades das misturas de petróleo e seus componentes, que são utilizadas em estudos como o que está sendo desenvolvido no presente trabalho dizem respeito a:

- composição em massa das misturas
- pesos moleculares
- temperaturas médias de ebulição
- densidades à 60°F/60°F
- teores de parafina

Os dados experimentais que dizem respeito à propriedades do equilíbrio são:

- temperaturas de precipitação da parafina
- temperaturas-limite de escoamento (pontos de fluidez)
- frações solidificadas à uma determinada temperatura

A seguir, são apresentados os métodos experimentais empregados na obtenção dos dados relacionados acima. Alguns puderam ser utilizados nos levantamentos experimentais para o presente trabalho, enquanto outros são apenas citados por serem apresentados e utilizados em trabalhos afins devido à precisão com que fornecem os dados relativos às propriedades que são através deles investigadas.

Cromatografia em Fase Gasosa

Essa é uma técnica que fornece a composição em massa de misturas como o petróleo, baseada numa pequena amostra. Ela consiste na injeção dessa amostra da mistura numa coluna (tubo), onde ela é vaporizada à uma determinada taxa de aquecimento, até uma temperatura-limite de ebulição para os componentes mais pesados das misturas. Tanto a taxa de aquecimento quanto a temperatura de ebulição máxima são previamente ajustadas no equipamento que faz essa análise: o cromatógrafo à gás. A amostra nele injetada é vaporizada e arrastada pela coluna com o auxílio de um gás inerte (hélio, argônio ou hidrogênio).

A coluna cromatográfica consiste num tubo metálico de pequeno diâmetro, que contém em seu interior uma determinada substância que, aderida à um agente de grande área superficial, compõe a chamada fase estacionária, com a qual os componentes da mistura possuem diferentes graus de afinidade química. Essa afinidade determina o tempo que cada componente permanece retido - denominado *tempo de retenção*, nessa fase estacionária após a amostra da mistura penetrar na coluna por uma extremidade, ser vaporizada e percorrê-la empurrada pelo gás de arraste.

Na outra extremidade da coluna é colocado um detetor que quantifica os componentes - que pode ser de ionização de chama ou de condutividade térmica, que emite sinais de intensidade proporcional às quantidades dos componentes que existiam na amostra e que foram sendo liberados pela fase estacionária após decorridos seus respectivos tempos de retenção. Esses sinais são gravados numa curva dos tempos de retenção *versus* intensidade do sinal. Um determinado componente pode ser identificado pelo seu tempo de retenção na fase estacionária ao percorrer a coluna. É fato conhecido que os hidrocarbonetos com um determinado número de átomos de carbono em suas cadeias vaporizam num certo intervalo de temperaturas de ebulição. E que, além disso, os intervalos relativos a números de átomos de carbono em sequência se sucedem, sendo seus extremos fornecidos pelas temperaturas de ebulição de duas n-parafinas. Os compostos n-parafínicos são também os que apresentam maior tempo de retenção entre os hidrocarbonetos com um determinado número de carbonos em sua cadeia [Ref. 23].

Os componentes com menos de seis átomos de carbono em sua cadeia puderam ser identificados e quantificados individualmente nas análises cromatográficas realizadas nos levantamentos experimentais para esse trabalho. Acima de C_6 , dada a crescente variedade de estruturas possíveis, existe uma gama de componentes que não puderam ser individualizados. Na literatura, podem ser encontrados os intervalos de temperaturas de ebulição dos componentes, por número de átomos de carbono, acima de C_6 [Ref. 23]

Entretanto, alguns autores apresentam restrições aos resultados fornecidos pelas análises composicionais realizadas através do método cromatográfico. A razão para isso é o fato da afinidade química de um componente numa mistura de petróleo pela fase estacionária que é colocada no interior da coluna cromatográfica não ser função apenas de seu peso molecular - ou número de átomos de carbono. Ela varia também com a temperatura em que ambos - um determinado componente e a fase estacionária - entram em contato. Isso causa um deslocamento do tempo de retenção de determinados componentes, influenciando nas áreas sob a curva dos picos do sinal emitido pelo detetor - comumente denominado *cromatograma* [Ref. 41].

Além disso, convém lembrar a dimensão do universo de onde é retirada apenas uma pequena amostra para ser analisada pela cromatografia. Para que o resultado represente o mais fielmente possível a composição em massa da mistura, a amostra deve ser representativa do total da mistura. Essa representatividade exigiria uma homogeneização muito boa da massa de onde ela é retirada.

Destilação

A destilação é uma técnica normalmente utilizada na indústria do petróleo para separar as diversas frações que o compõem, segundo suas temperaturas de ebulição. Através da destilação, o petróleo pode ser separado em diferentes tipos de frações. Se a destilação for feita apenas à uma determinada temperatura fixa, seus subprodutos consistirão de uma fração leve e uma outra pesada. Na fração leve estarão contidos os componentes com temperaturas de ebulição inferiores à utilizada na destilação. Na fração pesada - dita residual, estarão os componentes com temperaturas de ebulição superiores à que foi utilizada para a destilação. Das misturas de petróleo empregadas nos levantamentos experimentais do presente trabalho, foram tomadas frações residuais de uma destilação feita à temperatura de 150°C. Como essa temperatura corresponde à temperatura de ebulição do n-nonano (n-C₉) - a maior entre os compostos com nove átomos de carbono em suas cadeias, essas destilações produziram frações leves, que foram destiladas, e uma fração residual C₁₀₊. As análises referentes à essa técnica foram realizadas segundo os testes padronizados *ASTM D86* ou *D1160*^(*), utilizados diferentemente para misturas mais leves ou mais pesadas. Tais testes consistem de destilações do tipo atmosférica ou realizadas sob pressão.

O alcance dos resultados obtidos pela destilação realizada nas misturas para o presente trabalho é limitado, pois permite apenas a determinação das propriedades das frações assim obtidas, que englobam muitos componentes - ou frações, com um determinado número de carbonos. Entretanto, é bem maior a capacidade que essa técnica tem de produzir dados à respeito das misturas e suas frações. Essa capacidade é ampliada pela possibilidade dela produzir amostras de cada fração nela contida, por número de carbonos. Basta que seja feita uma destilação fracionada, por intervalos de temperaturas de ebulição. À cada intervalo - situado entre as temperaturas de ebulição de duas n-parafinas em sequência, pode-se obter uma amostra relativa à uma determinada fração, com um certo número de carbonos. As amostras das frações de uma mistura assim obtidas podem servir tanto para determinar sua composição em massa quanto para serem analisadas a fim de determinar propriedades físicas individuais: densidade à 60°F/60°F, peso molecular e temperatura média de ebulição, entre outras. A literatura denomina o conjunto dos procedimentos descritos acima de *análise T.B.P. (true boiling point)*. Esse é o método mais citado na literatura no levantamento das propriedades composicionais de uma mistura de petróleo [Refs. 11,13,17,42].

As densidades de uma fração qualquer das misturas de petróleo podem ser

(*)Os testes referentes à *ASTM (American Society for Testing Materials)* citados nesse texto são apresentados em seu anuário de atualização referente à testes experimentais.

determinadas através do teste *ASTM D1268*, que foi empregado no presente trabalho para a determinação das densidades das frações C_{10+} obtidas na destilação.

As temperaturas médias de ebulição de cada fração podem ser obtidas realizando-se uma destilação em cada amostra de fração fornecida pela análise *T.B.P.* O *API* possui um procedimento padronizado para a determinação dessa propriedade. Essas temperaturas são importantes porque, juntamente com as densidades (60°F/60°F), permitem estimar através de correlações suas propriedades críticas e fator acêntrico - que são indispensáveis para a utilização de equações de estado na avaliação das propriedades termodinâmicas das frações ou componentes [Ref. 2].

Crioscopia (*)

Esse é um método experimental utilizado para determinar o peso molecular das misturas de petróleo ou outros compostos orgânicos. O pré-requisito básico para uma substância poder ter seu peso molecular determinado através dessa técnica experimental é ser inteiramente solúvel no solvente por ela utilizado - geralmente o benzeno ou o ciclohexano. Esse método consiste em determinar a redução causada no ponto de congelamento de um solvente - entre os dois apresentados, pela adição de uma determinada massa de amostra da substância. O peso molecular dessa amostra é então calculado com a aplicação direta da Lei de Raoult, sendo fornecido por:

$$PM = \frac{W.(F - d)}{S.d} \quad (\text{VII-5})$$

onde

W = massa da amostra adicionada (em g)

F = constante crioscópica do solvente utilizado (para o benzeno, $F = 65.60$;
para o ciclohexano, $F = 248.9$)

S = número de moles do solvente utilizado

d = redução no ponto de congelamento do solvente, causado pela adição da amostra (em °C)

Os resultados obtidos com a utilização desse método são mais precisos quanto mais estreita for a faixa de hidrocarbonetos contidos na fração analisada. Além de completamente solúvel no solvente utilizado nessa análise, a amostra deve ainda ser quimicamente inerte quando a ele adicionada.

A precisão do método é de aproximadamente 5%, que é o valor máximo a ser utilizado em ajustes no peso molecular para o cálculo de outras propriedades.

(*) Os procedimentos aqui descritos referem-se ao teste UOP 103-58(**).

(**) Os testes referentes à companhias de petróleo citados nesse texto podem ser encontrados em seus respectivos manuais de métodos experimentais. O Centro de Pesquisas da Petrobrás dispõe da maioria desses manuais em sua Biblioteca.

Cristalização com Solvente

Na indústria do petróleo, é importante conhecer qual o potencial exibido pelas misturas com relação ao fenômeno da precipitação da parafina. Isso devido aos problemas causados pelo aparecimento dessa fase sólida na solução líquida das mesmas. A cristalização com solvente é uma técnica experimental que pode avaliar esse potencial, determinando o teor em massa precipitado de uma mistura numa determinada condição. Nessa técnica, é importante estabelecer tanto o solvente utilizado quanto a temperatura em que a análise é realizada. Com isso, poderão ser comparados diretamente os potenciais exibidos por misturas diferentes que tenham sido analisadas nas mesmas condições [Refs. 46,49].

Os solventes que são normalmente utilizados nessa técnica experimental são certos solventes polares orgânicos - principalmente os éteres e as cetonas. Esses solventes possuem como característica o fato de apresentarem uma boa miscibilidade com o óleo. Com isso, num processo de redução da temperatura à que uma solução é submetida, ele mantém o óleo dissolvido. A parafina que precipita dessa mistura nesse processo pode então ser separada mais facilmente através de uma filtração, pois a solução possuirá uma viscosidade bem inferior à que a mistura de petróleo apresentaria nessas condições quando pura.

A temperatura à que a solução do petróleo com o solvente será resfriada para a determinação do teor em massa que se solidifica, é também importante como referência. Essa importância decorre do fato de que a fração solidificada deverá ser maior quanto mais baixa for a temperatura.

O procedimento experimental utilizado na determinação dessa propriedade nas misturas - denominada de *teor de parafina* - no presente trabalho correspondeu ao teste *Shell 1769-88*^(*). Esse teste, em termos simplificados, consiste em determinar o teor de parafina numa mistura que cristaliza quando dissolvida em M.I.B.C. (metil-isobutil-cetona) e resfriada a -30 °C. Todavia, esse não é o único teste existente para a determinação do teor de parafina em misturas de petróleo. A literatura apresenta como opção um outro, que consiste numa prévia dissolução de uma amostra (com uma determinada massa) da mistura a ser analisada em éter, e a posterior cristalização da parafina pela adição de acetona e resfriamento à -25 °C. Não pode existir compatibilidade total entre os resultados obtidos para uma mesma amostra que tenha sido analisada pelos dois métodos [Ref. 46].

Conforme citado anteriormente (vide Cap. I), essa propriedade é importante para o conhecimento da fração de uma determinada mistura de petróleo que pode se solidificar à temperaturas abaixo de sua T.P.P.. Segundo o citado artigo, sabemos que misturas com

(*) Vide nota ao pé da pág. anterior, relativa aos testes experimentais de companhias de petróleo.

maior teor de parafina certamente apresentarão uma maior propensão à solidificação numa determinada condição do que outras com teor menor - segundo o mesmo procedimento de determinação. Por exemplo, o ponto de fluidez - que a literatura apresenta como ocorrendo em média quando aproximadamente 4% da mistura se solidificam - estará bem mais próximo à T.P.P. para as misturas mais parafínicas (com maior teor de parafina) [Ref. 46].

Viscosimetria

A viscosimetria é a técnica experimental através da qual é analisado o comportamento reológico de um fluido, ou seja, como ela escoar. Essa técnica permite quantificar a influência de vários fatores sobre as propriedades reológicas - expressas através de sua viscosidade. E, com isso, determinar propriedades desse fluido que estejam indiretamente relacionadas com a viscosidade por ele exibida sob certas condições.

Uma mistura de petróleo, enquanto em sua fase líquida, exibe um comportamento Newtoniano, isto é sua viscosidade dinâmica é uma função de valor único da temperatura enquanto o regime for laminar, e pode ser expressa por uma função exponencial. À medida em que começam a aparecer em solução os cristais da fase sólida - a parafina - nas misturas de petróleo que são submetidas à processos de resfriamento, seu comportamento reológico vai se alterando e apresentando desvios em sua curva viscosidade *versus* temperatura prevista pela referida função.

Essa técnica foi utilizada no presente trabalho para determinar a temperatura onde ocorre essa mudança de comportamento reológico nas misturas de petróleo analisadas experimentalmente foi segundo o teste *ASTM D97-87**, ligeiramente modificado conforme procedimentos normalmente empregados no Cenpes(**). Segundo as modificações introduzidas nos procedimentos desse teste, deve ser estimado inicialmente um valor provisório para a T.P.P., baseado no conhecimento de T.P.P.'s de misturas produzidas no mesmo campo ou região. Procede-se então a determinação da T.P.P. definitiva, considerando-se unicamente os dados de viscosidade aparente (em cP) em escala logarítmica *versus* temperatura, distantes pelo menos 5 °C do valor provisoriamente estimado para essa propriedade. Num trabalho anterior, é citado que esse procedimento possibilita a exclusão de pontos experimentais onde o comportamento reológico ainda não está completamente definido. Aos pontos de viscosidade determinados à temperaturas acima e abaixo da T.P.P. provisoriamente adotada são ajustadas retas - num gráfico $\ln \mu \times T$. Essas retas se encontram num ponto que corresponde à T.P.P., segundo esse procedimento. A filosofia envolvida nesse procedimento supõe que há uma *tendência* do comportamento se alterar nesse limite de temperatura [Refs. 37,38].

As viscosidades foram determinadas em amostras que haviam sido antes termicamente condicionadas. Esse condicionamento térmico tem por finalidade assegurar que a amostra esteja integralmente em sua fase líquida, destruindo a chamada *história térmica* da amostra. A história térmica de uma determinada amostra corresponde aos procesos de resfriamento/aquecimento à que essa amostra tenha sido submetida até ser

(*) Vide nota ao pé da pág. 67, relativa aos testes experimentais de companhias de petróleo.

(**) Cenpes - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, da Petrobrás

analisada. Nele, as amostras à serem analisadas são previamente aquecidas para a completa dissolução de todos os cristais porventura existentes, produzidos por resfriamentos à que as amostras tenham sido submetidas. Assim, assegura-se que, ao iniciar o resfriamento para a análise desejada, não haverão cristais residuais no meio líquido, que possam servir de *germens* para o surgimento e o desenvolvimento antecipado dos cristais da fase sólida.

Tomando-se os pontos de viscosidade à temperaturas pelo menos 5 °C abaixo da T.P.P. estimada, é traçada uma reta $\ln \mu \times T$ à eles ajustada, bem como uma segunda reta semelhante ajustada agora aos pontos de viscosidade 5 °C acima da T.P.P. estimada. O ponto onde ambas se cruzam é tido como o ponto-limite onde ocorreria o aparecimento do primeiro cristal na solução.

Entretanto, a literatura apresenta um procedimento ligeiramente diferente do citado acima e utilizado nesse trabalho. Segundo Rønningesen *et al.*, a T.P.P. seria mais precisamente atribuída à última temperatura ainda sobre a curva exponencial, no referido gráfico, que representasse o comportamento de fluido Newtoniano da mistura analisada. Dependendo do teor de parafina contido numa mistura, os valores das T.P.P.'s determinadas por ambos os procedimentos apresentados pode diferir mais ou menos. Em misturas com maior teor de parafina, os primeiros cristais formados correspondem à cristais de compostos mais saturados e com estrutura maior (lâminas ou agulhas). E que, portanto, necessitam de uma maior taxa de cisalhamento para permitir o deslocamento entre lâminas de fluido. Isso provoca alterações na viscosidade com uma menor quantidade de cristais precipitados [Refs. 14,46].

Para as misturas com menor teor de parafina, os primeiros cristais a precipitar são de componentes mais insaturados - naftênicos ou aromáticos, e portanto mais condensados, ou de menor dimensão. Quando precipitam, esses tipos de cristais só causam uma modificação considerável no comportamento reológico exibido pela mistura onde estão contidos após totalizarem uma fração maior que os cristais precipitados de misturas mais parafínicas [Ref. 46].

A consequência que pode ser deduzida desse comportamento dos cristais precipitados inicialmente à partir de misturas de petróleo que possuam caráter distinto é que a diferença entre as T.P.P.'s determinadas através do método da viscosimetria utilizado no presente trabalho e o citado na literatura deverá ser maior para as misturas com maior teor de parafina. Isto é, se determinarmos a T.P.P. de duas misturas com diferentes teores de parafina através dos dois métodos, a diferença entre seus valores será maior para a mistura com maior teor. As T.P.P.'s determinadas em misturas com maior teor de parafina através do método utilizado no presente trabalho deverão ser um pouco inferiores às

obtidas através do outro método citado. Já para as misturas com menor teor de parafina, os resultados obtidos pelos dois métodos deverão estar mais próximos [Ref. 46].

Analisando a técnica da viscosimetria em geral, podemos dizer que é uma técnica que pode estimar aproximadamente as temperaturas de precipitação da parafina (T.P.P.'s). Entretanto, devido à mudança do comportamento reológico de uma determinada massa de amostra da mistura analisada só se evidenciar após a verificação da variação de uma de suas propriedades macroscópicas - a viscosidade, o valor da T.P.P. assim determinado deve subestimar o valor da T.P.P. real. Essa seria a temperatura em que precipitaria realmente o primeiro cristal, cuja dimensão seria desprezível para influenciar o comportamento reológico do total da amostra, de dimensões bem maiores quando a ele comparada. Essa é a razão principal da técnica da viscosimetria não ser considerada como a mais precisa para a determinação da T.P.P. real de uma mistura como o petróleo [Refs. 42,46].

Além da determinação da temperatura em que a parafina começa a precipitar nas misturas de petróleo, a viscosidade foi a propriedade em que se baseou a determinação experimental da temperatura em que a mistura analisada estará impossibilitada de escoar, quando submetida a um processo de resfriamento. Essa temperatura é conhecida na indústria do petróleo como *ponto de fluidez*, e geralmente é aquela em que o teor da fase sólida precipitada - a parafina - é tal que impossibilita seu escoamento como um fluido. Nos levantamentos experimentais para o presente trabalho, o ponto de fluidez foi determinado através do teste *Amsterdam-Shell SMTSC/63**. Segundo seu procedimento, uma amostra é aquecida inicialmente à 71°C, para depois ser resfriada à -30°C. Em seguida, ela é reaquecida à 46°C e colocada em vários tubos de ensaio. Esses tubos, por sua vez, vão sendo resfriados num banho térmico e observados à intervalos de 2 a 5°C nesse processo. Em cada intervalo, são observadas suas movimentações quando vertidos à posição horizontal. A temperatura em que não for observado nenhum movimento será considerada como sendo o ponto de fluidez [Ref. 46].

Num trabalho da literatura, é apresentado um outro método de investigação dessa temperatura, também baseado no fato de que, no seu ponto de fluidez, a mistura contida num tubo de ensaio que é resfriado sob condições controladas, não verterá quando o tubo for inclinado até a posição horizontal [Ref. 46].

Segundo esse mesmo trabalho, essas técnicas entretanto não seriam muito conclusivas, uma vez que a taxa de cisalhamento em que a temperatura é investigada - fornecida pela taxa de variação da velocidade inicial de escoamento com o diâmetro do tubo de ensaio contendo a amostra, dificilmente corresponderia às condições reais de escoamento num oleoduto. Nesse caso, as condições não seriam estáticas, como as do teste.

(*) Vide nota ao pé da pág. 67, relativa aos testes experimentais de companhias de petróleo.

Além das propriedades especificadas anteriormente - T.P.P. e ponto de fluidez, as viscosidades exibidas por uma mistura de petróleo - mais especificamente, sua fração C_{10+} - à determinadas temperaturas (100 e 210°F), foram utilizadas na determinação do fator de caracterização, conforme proposto por Watson (vide Cap. V). Esse fator de caracterização foi determinado graficamente, segundo o teste *UOP 375-86**, que utiliza um dado de viscosidade - à 100°F ou à 210°F - a mais apropriada para a mistura considerada, e a densidade *API* (método *ASTM D1268***) da mistura ou fração considerada. As viscosidades cinemáticas são determinadas, numa temperatura, através do método *ASTM D445*. Daí, as viscosidades *Saybolt* são obtidas pelo método *ASTM D88*, para serem convertidas em viscosidades cinemáticas através do método *ASTM D1261*.

Uma vez obtidos os dados de viscosidade, podemos entrar em gráficos - *Teste UOP 375-86*, dependendo da temperatura à qual foi determinada a viscosidade e encontrar o fator de caracterização de Watson. Esse fator, no presente trabalho, teve duas utilidades distintas: caracterizar as frações que compunham as misturas, fornecendo valores para as densidades de suas frações acima de C_6 , e assim permitir estimar suas propriedades críticas e fator acêntrico através das correlações de Lee-Kesler; e também avaliar a temperatura média de ebulição das frações C_{10+} das misturas de petróleo nacionais investigadas nos levantamentos experimentais, para então poder calcular o peso molecular dessas frações através da correlação *API* [eq. (V-15)]. Preferimos utilizar esse processo por ele se basear em propriedades obtidas experimentalmente (fator de caracterização e densidade 60°F/60°F), ao invés de utilizarmos a temperatura média de ebulição das frações. Essas temperaturas, na falta de dados experimentais, foram assumidas como sendo as citadas por Katz & Firoozabadi. Além disso, a média seria calculada em função do teor em massa de cada fração na mistura, o que pode levar à mais desvios no cálculo desse valor médio. As densidades dos componentes até C_5 podem ser individualmente encontradas na literatura, e computadas por número de átomos de carbono da fração por meio de uma média ponderada de seus teores em massa. Isso também pode ser feito, segundo indica a literatura, para as propriedades termodinâmicas - T_c , P_c e ω [Refs. 2,23,40,45].

(*) Vide nota ao pé da pág. 67, relativa aos testes experimentais de companhias de petróleo.

(**) Vide nota ao pé da pág. 65, relativa aos testes experimentais da *ASTM*.

Calorimetria de Varredura Diferencial

Quando um composto sofre mudanças de estado físico - ou de agregação (fase), tais como a fusão ou a transição entre estruturas cristalinas de uma mesma fase sólida, alguma energia é liberada ou absorvida. Esses processos de transição entre fases geralmente podem ser iniciados através da variação da temperatura do composto em questão.

A técnica da calorimetria de varredura diferencial (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*) permite determinar a temperatura em que ocorre a transição entre as fases líquida e sólida, bem como a variação da entalpia envolvida nesse processo. Isso é feito através da medição do fluxo de calor diferencial necessário para manter uma amostra do composto analisado e uma referência inerte à mesma temperatura. Essa temperatura à que ambas estarão sujeitas durante a análise pode ser programada para variar linearmente - seguindo uma *linha-base* - num intervalo especificado. As temperatura inicial e final do processo de aquecimento ou resfriamento devem ser portanto pré-determinadas, bem como a taxa à qual a temperatura será variada. A temperatura inicial ajustada para o calorímetro começar a análise deve ser uma em que o composto a ser analisado esteja *totalmente* numa mesma fase. Daí a necessidade da amostra que será analisada para a determinação da T.P.P. ser antes termicamente pré-condicionada (vide Viscosimetria) [Refs. 15,16,26,36].

A temperatura final do intervalo a ser investigado deve ser tal que, num processo de resfriamento, à partir dela não ocorram mais transições na fase sólida. Isso porque nessas transições também estão envolvidas variações na entalpia da amostra que causam perturbações na linha-base no termograma. Um termograma é a carta onde é registrada a curva com os valores da variação da entalpia com o tempo (dH/dt) e da temperatura (T) à cada instante do processo de variação da temperatura que ocorre no interior do equipamento. Quando a amostra alcança essa temperatura - segundo a literatura, num resfriamento até -140°C , ela atinge o chamado *estado vítreo* [Refs. 16,46].

O equipamento que realiza uma análise DSC - o calorímetro - possui então dois *loops* de controle. Um serve para controlar a temperatura média, de modo a variar as temperaturas da amostra e da referência à uma mesma taxa, que foi inicialmente pré-determinada e registrada. O segundo *loop* assegura que, se ocorrer alguma diferença entre as duas temperaturas - causada por uma transformação endo ou exotérmica na amostra, será fornecida alguma potência para que seja retirada ou adicionada a quantidade de calor necessária para mantê-las iguais e anular sua diferença. Assim, as temperaturas exibidas por ambas serão mantidas iguais, através de um ajuste automático e contínuo da fonte de

calor do aparelho. Essa diferença entre os fluxos de calor para a (ou da) amostra e para a (ou da) referência - (dH/dt) , gera um sinal que é registrado no termograma.

Antes de cada análise, o calorímetro deve ser calibrado, para ajustar as escalas do fluxo de calor e da temperatura. A amostra é pesada e acondicionada em cápsulas de alumínio - com resistência térmica desprezível, para depois ser levada ao aparelho (forno). Além disso, é necessário estabelecer a linha-base que o aparelho deverá seguir no processo de análise. Essa linha é uma curva $(dH/dt) \times T$ através da qual será efetuada a análise, que deverá ser o mais retilínea possível. Isso porque o cômputo da variação global da entalpia da amostra será feito através da integração da curva obtida no termograma. Para que a integração seja feita com mais precisão, é necessário que se estabeleça uma referência adequada. Sendo uma linha reta a referência, a integração numérica feita pelo computador acoplado ao calorímetro fica mais precisa.

A literatura cita que a calibração das escalas possui uma importância vital na determinação das T.P.P.'s. Durante calibrações realizadas em calorímetros, foi observado entretanto que eles apresentam um desvio natural inerente ao aparelho, que deve ser subtraído do resultado final obtido nessa análise. Esse desvio deve ser determinado fazendo-se a calibração com substâncias que possuam pontos de fusão conhecidos [Ref. 46].

Além da calibração, uma outra fonte de incertezas nas temperaturas é a determinação da linha-base. Seu desenho - que deve se feito pelo operador, é difícil de ser colocado, especialmente nas regiões de temperaturas mais elevadas. Essa é uma característica da DSC que inevitavelmente introduz uma dependência do operador nos procedimentos da análise. Entretanto, a precisão global do método pôde ser estimada em $\pm 2^\circ\text{C}$ - dentro do resultado real fornecido através do emprego dessa técnica.

Na indústria do petróleo, a técnica da DSC tem sido utilizada para determinar a temperatura de precipitação da parafina (T.P.P.) das misturas. Também denominada de T.I.A.C. (temperatura inicial do aparecimento de cristais) ou ponto de névoa, essa temperatura pode ser estimada através da técnica da DSC. A DSC é capaz de produzir valores plenamente confiáveis para essa propriedade, no entanto, apenas para determinados tipos de misturas de petróleo. Essas misturas corresponderiam àquelas em que a formação do primeiro cristal na fase líquida envolvesse uma considerável variação na entalpia da solução. Isso ocorre apenas para misturas que possuam um razoável teor de componentes parafínicos, que são justamente aqueles para os quais a variação da entalpia na transição líquido-sólido possui um maior valor [Refs. 15,18,26,28,29,37].

A literatura cita que a sensibilidade desta técnica necessita que uma quantidade razoável de componentes tenha se solidificado. Para produzir um efeito exotérmico que seja detectado pelo sensor do aparelho, é necessário que se tenham solidificado aproximadamente 0.3% em massa da amostra [Ref. 46].

Microscopia Sob Luz Polarizada

Esse é a técnica para a determinação da T.P.P. em misturas de petróleo tida como mais precisa pela literatura. Sua utilização no estudo da cristalização da parafina se baseia no fato de que todos os materiais cristalinos com geometria não-cúbica serem óticamente anisotrópicos - isto é, esses cristais proporcionam uma rotação no plano de vibração de um raio de luz polarizada que é transmitido através deles. Então, se colocarmos dois prismas de Nicol nos lados opostos de uma lâmina de amostra que é levada à um microscópio, poderemos bloquear toda a luz que seria nele visualizada. Durante o resfriamento de uma amostra de petróleo, ao surgirem os primeiros cristais, um raio de luz que é introduzido de um lado da lâmina contendo a amostra - num plano de vibração que o torna invisível ao olho humano através do microscópio, tende a ter o ângulo desse plano alterado ao atravessar um cristal que tenha se formado na amostra. Com isso, esse raio emergirá da placa vibrando num plano visível e detectável ao microscópio. Os cristais que surgem aparecem como pontos claros num fundo escuro [Refs. 13,17,41,46].

Com respeito ao uso prático da microscopia sob luz polarizada na determinação da T.P.P. de misturas de petróleo, existem entretanto muitos detalhes com os quais devemos tomar cuidado. Em primeiro lugar, que existe um limite de detecção intrínseco à técnica. Dependendo do aumento máximo obtido através do sistema objetiva + lentes ampliadoras do microscópio, esse limite pode ser maior ou menor. Na literatura, é apresentado como suficiente, em termos práticos, o aumento total de 125x obtido com uma objetiva que aumente 10x e um conjunto de lentes ampliadoras com aumento máximo de 12.5x. Isso seria suficiente para detectar partículas acima de $0.5 \mu\text{m}$ [Ref. 46].

Outro detalhe importante é que, como em toda técnica que utiliza um operador, estará envolvido um fator humano no erro experimental. Experiências verificaram, entretanto, que nessa técnica a repetibilidade das medidas está na faixa de 1°C , enquanto a reprodutibilidade fica entre $1.5\text{-}2^\circ\text{C}$.

A qualidade das determinações realizadas através dessa técnica também é função do tipo de mistura que é analisada. Em função da dimensão e da maior quantidade de cristais formados à temperaturas pouco abaixo da T.P.P., a determinação em misturas mais parafinicas é realizada de forma precisa com mais facilidade. Misturas com menor teor de parafina tendem a apresentar inicialmente a precipitação de cristais com menores dimensões e em menor número, que são mais difíceis de detectar com precisão.

Como em todo processo de cristalização, deve-se atentar para o efeito da taxa de resfriamento à qual é submetida amostra. A literatura cita que essa taxa deve ser a menor

possível, desde que não torne as análises extremamente demoradas. Uma taxa de -0.5 °C/min é indicada como um padrão adequado [Ref. 46].

Para a análise da microscopia, coloca-se uma gotícula da amostra entre duas lâminas, que são então levadas ao microscópio. A espessura do filme entre essas duas lâminas é outro fator que influencia nas determinações de T.P.P.'s. Quanto menor for a espessura do filme de amostra, mais facilmente a mesma entrará em equilíbrio térmico com o *ambiente* que a resfria (as duas lâminas da microscopia). Portanto, mais elevadas serão as T.P.P.'s obtidas através dessa técnica. Isso pode ser explicado pela baixa condutividade térmica exibida pelos hidrocarbonetos em geral. Com isso, amostras mais espessas de uma mesma mistura de petróleo fornecerão resultados de T.P.P. menores. A literatura cita que maiores espessuras de película podem ser obtidas colocando-se tiras de fita adesiva justapostas entre as lâminas - em seus extremos, e que a espessura de película provocada pelo uso de cada tira de papel entre as lâminas é da ordem de $50 \mu\text{m}$. E essa é a espessura indicada como ideal nesse mesmo trabalho - a de uma tira de fita, apenas [Ref. 46].

Como observação final, podemos verificar que essa técnica, entre as três citadas para a determinação da T.P.P. em misturas de petróleo, é a que apresenta a maior sensibilidade. Para serem identificados através desse método, é necessário que apenas 0.1% em massa da amostra analisada tenham precipitado, assumindo a forma de cristais. O que é menos que os 0.3 e 0.4% necessários para a identificação pelas técnicas da calorimetria de varredura diferencial e viscosimetria, respectivamente [Ref. 46].

Amostras de misturas de petróleo mais parafínicas - que apresentam uma maior taxa de cristais precipitados com a redução da temperatura abaixo da T.P.P., apresentarão seus valores fornecidas pelas três técnicas citadas num intervalo menor do que outras menos parafínicas. Isto é, a diferença entre os valores das T.P.P.'s fornecidas pelas três diferentes técnicas será menor quanto mais parafínica for a mistura de onde foram colhidas as amostras para a determinação dessa propriedade. Esse fato fica mais claro se verificarmos que os cristais de parafina dos compostos saturados são de maior dimensão e maior calor de fusão dentre os componentes das misturas de petróleo. A maior dimensão provoca um maior atrito entre as lâminas teóricas superpostas de fluido durante o escoamento, sendo portanto mais perceptível sua influência na viscosidade. Além disso, é maior o calor exotérmico fornecido pela sua solidificação, o que o torna mais perceptível à sensibilidade do calorímetro [Ref. 46].

Ressonância Nuclear-Magnética

Conforme apresentado anteriormente nesse trabalho (vide Caps. I e II), as características mais importantes das misturas de petróleo com relação à sua tendência para a precipitação de parafina são a temperatura em que isso ocorre inicialmente num processo de resfriamento à que elas são submetidas e a quantidade precipitada numa dada temperatura, abaixo das suas T.P.P.'s. Os dados experimentais referentes à precipitação de parafina, entretanto, geralmente se limitam à determinação da T.P.P. - também conhecida como T.I.A.C. ou ponto de névoa - e do teor total de parafina precipitada de uma mistura à uma determinada condição de temperatura com um solvente específico. Entretanto, para que se possa estabelecer e ajustar adequadamente um modelo termodinâmico que possua uma boa capacidade preditiva, é necessário dispor de mais dados experimentais, como as frações em massa que se solidificam à cada temperatura abaixo da T.P.P. [Refs. 15,27,28,37].

Na técnica da ressonância nuclear magnética (*NMR - nuclear magnetic resonance*), os prótons existentes no material de ambas as fases são excitados por um pulso de radiação polarizado com frequência de rádio emitido numa direção perpendicular ao campo magnético estático da amostra da mistura. Após o pulso, o sinal de relaxação dos prótons excitados pela *NMR* é observado. O decaimento de seu sinal é composto de parcelas referentes aos núcleos existentes em ambas as fases. O decaimento inicial é dominado pelo sinal emitido pelos prótons existentes na fase sólida, enquanto que o sinal captado após um tempo maior é proporcional ao número de prótons na fase líquida. A determinação quantitativa do teor de sólidos pode ser então obtida através da relação [Refs. 43,46]:

$$\% S = \frac{F.(S_1 - S_2)}{F.(S_1 - S_2) + S_2} \times 100 \quad (\text{VII-6})$$

onde

S_1 = sinal obtido 10 μ s após o pulso perpendicular

S_2 = sinal obtido 70 μ s após esse pulso

$S_2 \propto$ número de prótons na fase líquida

$F.(S_1 - S_2) \propto$ número de prótons na fase sólida

com

F = fator de correção usado para compensar o decaimento que ocorre durante o pulso de radio-frequência. O fator F depende de uma calibração com amostras-padrão, contendo teores de sólidos conhecido.

Essa técnica possui alguns fatores limitantes, que estão presumivelmente relacionados à variação na composição e na cristalinidade da parafina precipitada de misturas de diferentes origens com a temperatura, que por sua vez pode causar um espectro de tempos de relaxação durante a análise. Entretanto, com uma calibração cuidadosa e usando padrões apropriados, o método é capaz de fornecer estimativas precisas à respeito do teor da fase sólida existente numa amostra da mistura em análise que é submetida à diversas temperaturas no range de +50 a -40°C [Ref. 43].

Na literatura, podem ser encontradas todas as informações sobre as análises que utilizam esse método, bem como os procedimentos nelas envolvidos para a determinação da fração mássica da amostra de uma mistura de petróleo que efetivamente se encontra na fase sólida. Uma apresentação mais detalhada desse método, com suas vantagens e resultados obtidos, foge ao escopo do presente trabalho. Como não foi utilizada nos levantamentos experimentais desenvolvidos nesse trabalho, nosso intuito é o de apresentar essa técnica, apenas recentemente citada na literatura sobre o tema, como um método experimental capaz de fornecer dados adicionais ao estudo do processo de precipitação da fase sólida de misturas de petróleo que são resfriadas à temperaturas abaixo de sua T.P.P.. Até o presente momento, as técnicas utilizadas para tentar obter desses dados - separando a fase sólida por filtração, após a adição de um solvente polar ou por centrifugação - possuíam o inconveniente do retículo cristalino solidificado armazenar uma grande quantidade da fase líquida nele entranhada. Isso faz com que ambas as técnicas apresentem resultados muito superdimensionados para a fração realmente solidificada à uma determinada temperatura [Refs. 7,27,42,43,46]

CAPÍTULO VIII

DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir são apresentados os dados experimentais que foram levantados para o presente trabalho. Conforme citado no capítulo anterior, esses dados correspondem não somente às propriedades do equilíbrio sólido-líquido em si, mas também àquelas que permitiram o seu cálculo através dos modelos termodinâmicos apresentados, conforme foi proposto nos Caps. IV e V.

A fim de verificar a precisão com que cada modelo/teoria apresentado anteriormente se presta à previsão do comportamento de fases das misturas de petróleo, incluímos duas outras misturas-exemplo para a comparação dos resultados calculados aos experimentais. Essas misturas foram incluídas por terem seu comportamento de fases S-L analisados em trabalhos anteriores e possuírem seus dados composicionais e relativos ao equilíbrio entre as fases estudadas publicados na literatura consultada. Como esses dados foram colhidos através da utilização das técnicas experimentais tidas como as mais precisas na determinação de cada propriedade, os resultados obtidos pela modelagem termodinâmica de seu comportamento de fases poderão ser bem avaliados quando comparados aos experimentais [Refs. 11,17,46].

Com essas duas agora incluídas, totalizam cinco as misturas que possuirão seu comportamento de fases S-L analisado no presente trabalho: três misturas nacionais, que tiveram seus dados experimentais determinados de fato em laboratório para a realização do presente trabalho; e essas duas últimas, tiradas da literatura.

Amostras Utilizadas

As misturas nacionais que tiveram seu comportamento de fases S-L analisado no presente trabalho são produzidas em regiões distintas, e possuem também características bem diferentes entre si. Uma mistura é produzida em terra, no Recôncavo Baiano, local onde predomina a produção de misturas leves (alto grau *API*) que possuem invariavelmente um elevado teor de parafina em sua composição. Esse elevado teor traz dois inconvenientes principais às operações de produção: em primeiro lugar, faz com que misturas como a que foi utilizada no presente trabalho possuam uma elevada T.P.P.; o segundo inconveniente diz respeito à taxa de precipitação da parafina com a queda da temperatura, abaixo de sua T.P.P..

Conforme dito anteriormente (vide Cap. VII), o teor elevado de parafina numa mistura de petróleo é um agravante no processo de precipitação da fase sólida nas misturas que o contêm. Isso porque a quantidade de parafina que precipita à temperaturas logo abaixo da T.P.P. é muito grande, fazendo com que a precipitação desses cristais cause transtornos à operação mesmo à elevadas temperaturas ambientes, como é o caso da mistura analisada no presente trabalho. Com seu elevado teor de parafina, essas misturas apresentam o inconveniente de possuírem pontos de fluidez poucos graus abaixo de suas respectivas T.P.P.'s. Isso causa sérios problemas, por exemplo, durante o seu escoamento em dutos, apesar delas serem produzidas numa região de clima sub-tropical.

As duas últimas misturas nacionais correspondem à misturas mais pesadas (menor grau *API*), com um teor de parafina consideravelmente menor do que a primeira citada, podendo ser consideradas semelhantes entre si. Mas, devido às baixas temperaturas do ambiente por onde escoam logo após sua produção - o fundo do mar, essas misturas também apresentam problemas operacionais nesse processo, principalmente ao atingir sua temperatura-limite de escoamento - seu ponto de fluidez [Refs. 27,28].

As duas últimas misturas de petróleo utilizadas no presente trabalho possuíram seus dados retirados da literatura. Ambas são produzidas no Mar do Norte, em condições bem semelhantes às duas últimas misturas nacionais apresentadas. Essas misturas possuíram diversos dados experimentais publicados na literatura. E, além disso, ambas também tiveram seus dados composicionais e de temperatura de precipitação da parafina publicados em trabalhos anteriores, que utilizaram a teoria das soluções poliméricas para representar o comportamento não-ideal dos componentes na fase líquida. Nesses trabalhos, a fase sólida foi suposta como possuindo um comportamento ideal [Refs. 11,17,46].

No texto apresentado à seguir, adotaremos a seguinte convenção, aos nos referirmos à essas misturas que foram apresentadas:

Misturas 1 e 2 - as duas misturas pesadas nacionais produzidas na Bacia de Campos.

Mistura 3 - aquela mistura nacional que possui um elevado teor de parafina, e que é produzida no Recôncavo Baiano.

Mistura 4 - é a primeira das que tiveram seus dados tirados da literatura. Qualitativamente, ela é uma mistura semelhante à Mistura 3, devido ao teor de parafina e T.P.P. relativamente elevados que ela possui [Ref. 46].

Mistura 5 - também retirada da literatura, onde são apresentados seus dados composicionais e relativos à propriedades do equilíbrio S-L, além das propriedades da fração pesada. Trata-se de uma mistura leve, contendo uma considerável fração de componentes abaixo de C_{10} , mas possuindo também um elevado teor de parafina.

Composição em Massa

Os dados de composição em massa relativos às cinco misturas de petróleo abordadas no presente trabalho e apresentadas no item anterior, são mostrados nas Tabelas de VIII-1 à VIII-5 à seguir.

Para as misturas 1,2 e 3, esses dados foram obtidos em análises cromatográficas realizadas segundo os seguintes parâmetros:

Cromatógrafo utilizado:	Hewlett-Packard mod. 5890
Coluna:	L(comprimento) = 1 m , ϕ (diâmetro) = 1/8"
Recheio (Fase Estacionária):	10% UCW 982 sobre Chromosorb PAW 8-100 mesh
Detetor:	Ionização de chama de H_2
Volume de amostra:	1 μ l
Gás de Arraste:	N_2
Vazão:	25 ml/min
Range de Temperaturas:	-10 a 450 °C
Calibração:	amostra de mistura padrão (nC_{12} - nC_{18})

Foram obtidos resultados de composição em massa das frações por número de átomos de carbono até o C_{30} . O complemento do somatório desses teores em massa foi reunido numa única fração, a C_{31+} .

As misturas 4 e 5 foram analisadas, segundo a literatura, através do método da destilação fracionada *T.B.P.*, que obteve as frações por número de átomos de carbono até a temperatura-limite de ebulição utilizada para cada uma. As amostras dessas frações que foram coletadas após a destilação posuíram suas massas somadas para poder fornecer seu teor calculado e fornecido como resultado. A mistura 4, que foi analisada até a temperatura-limite de ebulição de 441°C, teve sua composição em massa por número de átomos de carbono discretizada até a fração C_{29} , com o residuo da destilação correspondendo ao componente C_{30+} . Já a mistura 5, que possuiu como limite para a temperatura de ebulição em sua análise o valor de 331°C, teve sua composição por número de átomos de carbono discretizada até a fração C_{19} , com o residuo correspondendo ao componente C_{20+} [Ref. 23].

Tabela VIII-1. Composição em massa computada para a Mistura 1 numa análise cromatográfica

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
C ₃	0.0007	C ₁₃	0.0183	C ₂₃	0.0169
C ₄	0.0031	C ₁₄	0.0186	C ₂₄	0.0148
C ₅	0.0056	C ₁₅	0.0200	C ₂₅	0.0132
C ₆	0.0067	C ₁₆	0.0169	C ₂₆	0.0124
C ₇	0.0143	C ₁₇	0.0192	C ₂₇	0.0133
C ₈	0.0202	C ₁₈	0.0167	C ₂₈	0.0127
C ₉	0.0192	C ₁₉	0.0137	C ₂₉	0.0154
C ₁₀	0.0189	C ₂₀	0.0149	C ₃₀	0.0202
C ₁₁	0.0189	C ₂₁	0.0130	C ₃₁₊	0.5880
C ₁₂	0.0203	C ₂₂	0.0139		

Tabela VIII-2. Composição em massa computada para a Mistura 2 numa análise cromatográfica

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
C ₃	0.0003	C ₁₃	0.0229	C ₂₃	0.0189
C ₄	0.0030	C ₁₄	0.0227	C ₂₄	0.0135
C ₅	0.0070	C ₁₅	0.0243	C ₂₅	0.0129
C ₆	0.0084	C ₁₆	0.0205	C ₂₆	0.0123
C ₇	0.0185	C ₁₇	0.0234	C ₂₇	0.0126
C ₈	0.0261	C ₁₈	0.0202	C ₂₈	0.0119
C ₉	0.0238	C ₁₉	0.0164	C ₂₉	0.0135
C ₁₀	0.0246	C ₂₀	0.0176	C ₃₀	0.0138
C ₁₁	0.0243	C ₂₁	0.0147	C ₃₁₊	0.5302
C ₁₂	0.0256	C ₂₂	0.0161		

Tabela VIII-3. Composição em massa computada para a Mistura 3 numa análise cromatográfica

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
C ₃	0.0002	C ₁₃	0.0324	C ₂₃	0.0224
C ₄	0.0022	C ₁₄	0.0300	C ₂₄	0.0207
C ₅	0.0051	C ₁₅	0.0338	C ₂₅	0.0206
C ₆	0.0031	C ₁₆	0.0277	C ₂₆	0.0205
C ₇	0.0183	C ₁₇	0.0321	C ₂₇	0.0211
C ₈	0.0337	C ₁₈	0.0300	C ₂₈	0.0190
C ₉	0.0323	C ₁₉	0.0229	C ₂₉	0.0189
C ₁₀	0.0311	C ₂₀	0.0265	C ₃₀	0.0172
C ₁₁	0.0368	C ₂₁	0.0267	C ₃₁₊	0.3622
C ₁₂	0.0308	C ₂₂	0.0217		

Tabela VIII-4. Composição em massa computada para a Mistura 4 numa análise T.B.P. (*true boiling point*)

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
≥C ₄	0.00031	C ₁₄	0.03617	C ₂₄	0.03254
C ₅	0.00855	C ₁₅	0.03722	C ₂₅	0.02975
C ₆	0.00737	C ₁₆	0.02034	C ₂₆	0.03038
C ₇	0.02371	C ₁₇	0.04135	C ₂₇	0.02085
C ₈	0.02825	C ₁₈	0.03722	C ₂₈	0.02740
C ₉	0.02539	C ₁₉	0.03407	C ₂₉	0.03178
C ₁₀	0.02479	C ₂₀	0.02781	C ₃₀₊	0.31129
C ₁₁	0.01916	C ₂₁	0.03292		
C ₁₂	0.02352	C ₂₂	0.03140		
C ₁₃	0.02091	C ₂₃	0.03445		

Tabela VIII-5. Composição em massa computada para a Mistura 5 numa análise
T.B.P. (*true boiling point*)

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
$\geq C_4$	0.00035	C ₁₃	0.02898
C ₅	0.04061	C ₁₄	0.02541
C ₆	0.02357	C ₁₅	0.03028
C ₇	0.04321	C ₁₅	0.02592
C ₈	0.04570	C ₁₇	0.02609
C ₉	0.04050	C ₁₈	0.02604
C ₁₀	0.02468	C ₁₉	0.02428
C ₁₁	0.02558	C ₂₀₊	0.53831
C ₁₂	0.03051		

Propriedades da Fração Pesada

Nas Tabelas VIII-6 e VIII-7 são apresentadas as propriedades das frações C_{10+} que foram computadas para a realização do presente trabalho, diretamente via experimental ou não. Após cada uma das tabelas, é feita uma breve referência aos procedimentos empregados na obtenção de cada propriedade das referidas frações.

Na Tabela VIII-6 estão os dados relativos às misturas nacionais, e na Tabela VIII-7 os referentes às misturas 4 e 5, que foram encontrados na literatura [Refs.17,46].

Tabela VIII-6. Propriedades das frações pesadas das misturas 1, 2 e 3 determinadas experimentalmente ou à partir delas obtidas^(*)

Mistura → ----- Propriedade ↓	1	2	3
Teor de Parafina ^(a) (% m/m)	6.2	6.1	24.0
Densidade ^(b) (°API)	0.9203 (22.2)	0.9136 (23.4)	0.8446 (36.0)
Fator de ^(c) Caracterização	11.7	11.8	12.4
Temperatura Média de ^(d) Ebulição (K)	593.5	696.0	638.2
Peso Molecular ^(e)	365.5	371.8	312.7

(*) - As propriedades apresentadas na Tabela VIII-6 são apenas aquelas importantes para o processo de modelagem conforme é proposto neste trabalho.

(a) Obtido através do Método *Shell 1769-88*

(b) Obtida através do Método *ASTM D1268*

(c) Obtido através do Método *UOP 375-86*

(d) Obtida à partir dos dados de densidade e fator de caracterização - determinados experimentalmente, utilizando a eq. (V-16).

(e) Obtido à partir das temperaturas médias de ebulição calculadas e fornecidas no item (d), além das densidades experimentais, para a fração C_{10+} de cada mistura utilizando a correlação *API* [eq. (V-15)] [Ref. 2].

Obs. Todos os métodos experimentais foram apresentados nesse texto (vide Cap. VII), bem como todas as correlações citadas acima (vide Caps. V e VII). Os métodos apresentados nesse Capítulo VII referentes à *ASTM* e às companhias *Shell* e *UOP* podem ser encontrados em seus *handbooks* sobre métodos experimentais.

Tabela VIII-7. Propriedades das Frações pesadas das misturas 4 e 5 determinadas experimentalmente

Mistura → ----- Propriedade ↓	4	5
Teor de Parafina ^(f) (% m/m)	15.1	14.3
Densidade ^(g)	0.8710	0.8833
Peso Molecular ^(h)	306.6	319.4

(f) Avaliado segundo a técnica alternativa da diluição inicial com éter, para posterior precipitação da parafina pela adição de acetona e resfriamento à - 25°C.

(g) Medida num densímetro de frequência digital à 60°F.

(h) Medido pela técnica da crioscopia, conforme apresentado no Cap. VII.

Temperaturas de Precipitação da Parafina

Essas temperaturas estão entre as propriedades mais importantes relativas às misturas de petróleo. Sua importância deriva do fato que quando uma determinada mistura atinge sua T.P.P. num processo de resfriamento ao qual esteja sendo submetida, começam a aparecer na solução, inicialmente apenas na fase líquida, os cristais da fase sólida. Essa fase sólida é composta principalmente pelos componentes de maior peso molecular existentes na mistura, que possuem nela maior estabilidade quando submetidos à baixas temperaturas.

A determinação experimental das T.P.P.'s é portanto essencial quando se deseja antever o comportamento das misturas de petróleo que podem ser, durante sua produção, armazenamento, transporte ou processamento, submetidas a processos de resfriamento. O aparecimento dessa fase nessas misturas, e o seu posterior desenvolvimento, pode gerar prejuízos de dimensões variáveis - de moderados à graves - à indústria do petróleo. Daí a necessidade adicional da utilização de técnicas precisas para a determinação dessa propriedade. Sem essa precisão, não se pode avaliar com certeza o comportamento de fases sólido-líquido de uma mistura, nem adotar métodos preditivos de confiabilidade assegurada para substituir esses resultados experimentais, quando não puderem ser obtidos sob determinadas condições.

Conforme proposto inicialmente na apresentação desse Capítulo, os resultados experimentais tiveram que ser separados de acordo com a origem das misturas utilizadas no presente trabalho, para as quais eles foram obtidos. Na determinação das temperaturas de precipitação da parafina essa separação também se faz necessária, em vista da utilização de técnicas ou procedimentos diversos na determinação dessa propriedade para as misturas nacionais e para as que foram tiradas da literatura.

As três misturas nacionais tiveram suas T.P.P.'s determinadas através de dois métodos: calorimetria de varredura diferencial (*DSC*) e análise do comportamento reológico (viscosimetria). Na Tabela VIII-8 são fornecidos os valores obtidos segundo cada técnica para as três misturas nacionais. Na Tabela VIII-9 são apresentados os resultados obtidos por cada uma das técnicas apresentada no Cap. VII para as duas misturas tiradas da literatura.

No Apêndice E são fornecidos os resultados de todas as análises experimentais realizadas para a obtenção das T.P.P.'s das misturas nacionais, bem como os dados relativos às condições em que foram obtidos. Lá são apresentados tanto um exemplo dos termogramas obtidos nas análises calorimétricas quanto os gráficos das viscosidades medidas à várias temperaturas para a determinação das T.P.P.'s segundo essas técnicas.

Tabela VIII-8. Temperaturas de precipitação da parafina para as misturas 1, 2 e 3 (puras), determinadas pelas técnicas da *DSC* e da viscosimetria (em °C)^(*)

Mistura → ----- Técnica ↓	1	2	3
Viscosimetria	9.05	17.41	40.50
<i>DSC</i> ^(**)	11.17	11.49	29.11

(**) Os resultados relativos à técnica da *DSC* correspondem à média de duas determinações realizadas para cada mistura considerada. No Apêndice E são fornecidos os termogramas da determinação da T.P.P. de uma mistura nacional segundo essa técnica, como exemplo. Além disso, são fornecidos os gráficos de viscosidade *versus* temperatura para a determinação dessa propriedade segundo a técnica da viscosimetria.

As misturas 4 e 5 tiveram suas T.P.P.'s determinadas através de três técnicas experimentais: *DSC*, viscosimetria e microscopia sob luz polarizada. As duas primeiras correspondem às que foram utilizadas nos levantamentos experimentais para o presente trabalho, porém com as ligeiras modificações citadas no Cap. VII. Os valores das T.P.P.'s fornecidos pela microscopia sob luz polarizada, que é tida pela literatura recente como a mais sensível ao início da precipitação dos cristais de parafina - e portanto a mais precisa das três, serão utilizados para comparação aos obtidos nos cálculos através da modelagem termodinâmica realizada no presente trabalho para essas duas misturas [Refs. 11,17,46].

Os dados dessas propriedades para essas misturas em questão pelas técnicas apresentadas acima foram encontrados na literatura, e são apresentados na Tabela VIII-9 à seguir [Refs. 11,17,46].

Tabela VIII-9. Temperaturas de precipitação da parafina para as misturas 4 e 5, determinadas pelas técnicas da *DSC*, da viscosimetria e da microscopia sob luz polarizada (em °C)

Mistura → ----- Método ↓	4	5
<i>DSC</i>	31.5	33.5
Viscosimetria	34.0	35.0
Microscopia	35.5	41.0

Frações Sólidas

Nesse item, como não foi utilizada nenhuma técnica experimental para a determinação da fração em massa das misturas nacionais (1, 2 e 3) à temperaturas abaixo de suas respectivas T.P.P's, nos restringiremos à apresentar esses dados referentes às misturas 4 e 5. Essas misturas possuíram seus dados relativos à essa propriedade também publicados na literatura. Na Tabela VIII-10 abaixo são fornecidos os valores da fração em massa de cada uma dessas misturas, conforme determinados experimentalmente através do técnica da *NMR*. Esses valores poderão ser comparados aos obtidos nos cálculos através da modelagem termodinâmica utilizada no presente trabalho para simular o comportamento de fases das misturas de petróleo [Ref. 43].

Tabela VIII-10. Valores das frações sólidas referentes às misturas 4 e 5, obtidas através da técnica da *NMR*, à várias temperaturas.

Temperatura, °C	Mistura 4 % m/m	Mistura 5 % m/m
40	0.5	0.6
35	0.3	0.2
30	0.4	0.5
25	0.7	0.9
20	1.7	2.3
15	2.2	2.8
10	3.0	3.9
5	3.2	3.8
0	3.7	4.1
-5	3.8	3.9
-10	4.0	3.9
-15	4.1	3.7
-20	5.1	4.5
-25	5.0	4.5
-30	7.8	7.3
-35	7.8	7.0
-40	11.6	10.5

Pontos de Fluidez

Outra propriedade importante das misturas de petróleo quanto ao seu comportamento de fases sólido-líquido por elas exibido quando submetidas à condições de baixas temperaturas diz respeito à temperatura mais baixa em que é possível movimentá-la - seu *ponto de fluidez* (vide Viscosimetria - Cap. VII). Obviamente, tratando-se de uma propriedade referente ao escoamento de uma determinada mistura, é importante conhecer a condição - expressa pela taxa de cisalhamento ou pela velocidade de seu escoamento - em que essa temperatura é determinada. Trabalhos da literatura citam que essa propriedade não é muito conclusiva, por refletir o comportamento de uma mistura apenas nas condições específicas em que ela foi determinada. Dada a variedade de condições que podem ocorrer durante as diversas operações envolvidas na indústria do petróleo, deve-se tomar o cuidado de fazer sempre referência às condições sob as quais um valor à ser apresentado foi obtido [Ref. 46].

Para as misturas de petróleo nacionais abordadas no presente trabalho, o ponto de fluidez foi obtido através do Método *Amsterdam-Shell STMSC/63*, apresentado no Cap. VII. Na Tabela VIII-11 são fornecidos os valores do ponto de fluidez para essas misturas nacionais, levantados nas análises pelo método citado.

Tabela VIII-11. Valores dos pontos de fluidez para as misturas 1, 2 e 3, obtidos através do Método *Amsterdam-Shell STMSC/63*

Mistura	1	2	3
Pontos de Fluidez (°C)	- 20	- 3	+ 35

O valor dessa propriedade para as misturas 4 e 5 foi obtido através do método também apresentado no Cap. VII, segundo uma análise análoga à do método pelo o qual foram determinados os pontos de fluidez para as misturas nacionais. Na Tabela VIII-12 à seguir são apresentados os valores obtidos nessa análise para as misturas 4 e 5.

Tabela VIII-12. Valores do ponto de fluidez para as misturas 4 e 5

Mistura	4	5
Pontos de Fluidez (°C)	- 8	- 6

Analisando os resultados fornecidos nesse capítulo referentes às misturas nacionais e comparando o valor da T.P.P. obtida pela técnica da *DSC* para a Mistura 3 (29°C) com seu ponto de fluidez (35°C), verificamos haver uma inconsistência teórica. Como, à temperatura-limite de escoamento, o processo de precipitação da fase sólida já deva ter-se iniciado e desenvolvido, a T.P.P. deverá possuir um valor acima do ponto de fluidez. Devido às propriedades parafínicas da referida mistura, preferimos acreditar que o erro tenha ocorrido na determinação da T.P.P. pela técnica da *DSC*, embora não saibamos especificar qual o erro ocorrido. O valor obtido quando a T.P.P. dessa mistura foi obtido através da viscosimetria (40.5 °C) está mais de acordo com a diferença relativa à essas duas propriedades. Segundo a literatura, misturas com um elevado teor de parafina apresentam pontos de fluidez apenas alguns graus abaixo de sua T.P.P., visto a razão com que a parafina precipita com a redução da temperatura ser bem maior [Ref. 46].

Essa comparação pôde ser considerada adequada em vista da técnica empregada para a determinação do ponto de fluidez ter se baseado na condição inicial de repouso absoluto da amostra analisada. Caso a técnica empregada tivesse utilizado uma determinada taxa de cisalhamento, teria que ser avaliada a influência dessa característica na determinação do ponto de fluidez.

CAPÍTULO IX

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA MODELAGEM

Nesse capítulo são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica desenvolvida nesse trabalho para o cálculo das propriedades do equilíbrio termodinâmico que se estabelece nas misturas de petróleo entre suas fases sólida e líquida quando elas são submetidas à baixas temperaturas. Essas propriedades são a temperatura de precipitação da fase sólida (parafina) e a fração em massa das misturas que solidifica à temperaturas abaixo da T.P.P., referentes ao aparecimento e desenvolvimento da fase sólida em suas soluções líquidas. Com base na comparação dos resultados fornecidos pela modelagem aos valores reais dessas propriedades, obtidos experimentalmente, será julgada a adequação de cada modelo/teoria adotado para representar o comportamento de fases S-L das misturas analisadas.

Para efetuar o cálculo dessas propriedades das misturas, é necessário avaliar as constantes de equilíbrio S-L de seus componentes. Essas constantes são fornecidas pelas eqs. (IV-2), (IV-24 e (IV-35), de acordo com cada modelo/teoria adotado para sua obtenção. Analisando essas expressões, vemos que todas possuem o termo $K_i^{SL,D}$, definido na eq. (IV-2). Esse termo, que depende unicamente das propriedades físicas dos componentes individuais, é também o termo dominante na determinação do processo de precipitação da fase sólida. As propriedades em função das quais ele é expresso correspondem à temperatura e ao calor ou entalpia de fusão de cada componente. No cômputo do termo $K_i^{SL,D}$ para o presente trabalho, é adotada a hipótese apresentada recentemente na literatura: que a variação nos ΔC_{pi} 's na transição entre as fases sólida e líquida não deve ser desprezada, como já o fora em diversos trabalhos anteriores. A variação nessa propriedade, segundo esse trabalho, pode ser expressa em termos do peso molecular e da temperatura, conforme é apresentado no Apêndice A [eq. (A-31)] [Refs. 11, 17,27,42,55,56].

Além do termo ideal, o outro termo que aparece na expressão de definição das constantes de equilíbrio S-L utilizada no presente trabalho [eq. (III-14)] é a razão dos coeficientes de atividade nas fases líquida e sólida. Esse termo, que reflete a influência da

composição da mistura no comportamento exibido por cada componente, é calculado através da adoção de um dos dois modelos/teorias aqui citados para representar a não-idealidade das frações que compoem as misturas de petróleo. O modelo da não-idealidade parcial será adotado no cálculo dos coeficientes de atividade, apenas para os componentes da fase líquida, segundo a teoria das soluções poliméricas [eq. (IV-24)]. Para o modelo da não-idealidade de ambas as fases, os coeficientes de atividade dos componentes serão calculados segundo as hipóteses da teoria das soluções regulares [eqs (IV-33) e (IV-34)] [Ref. 11].

Como segundo ambas as citadas teorias os coeficientes de atividade são expressos em função dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes, além da composição das misturas, faz-se necessária a utilização de uma metodologia para avaliar essas propriedades para os componentes das misturas de petróleo. A forma mais comum encontrada na literatura é aquela que emprega correlações. Essas correlações, expressas em função do peso molecular ou do número de átomos de carbono de cada fração, são geralmente concebidas com base num ajuste à valores conhecidos das propriedades à que se destinam avaliar. Esses valores conhecidos, na maioria das vezes, correspondem às propriedades de compostos de algum grupo funcional específico, como as n-parafinas. Ou então sua concepção é baseada num ajuste à valores que são utilizados no cálculo de propriedades do equilíbrio S-L, segundo um determinado modelo/teoria, para misturas específicas. Como os componentes das misturas podem apresentar diferentes estruturas e dimensões, as interações que eles exibem entre si provocam diferentes comportamentos de fases S-L em misturas com diferente composição. Portanto, essas correlações devem ser usadas com alguma precaução para estimar essas propriedades de forma generalizada, para os componentes dos diferentes tipos de mistura [Refs. 11,42,56].

No presente trabalho, a fim de utilizar um modelo termodinâmico mais consistente e que pudesse ser empregado de forma mais generalizada, os volumes e os parâmetros de solubilidade dos componentes das misturas de petróleo foram obtidos com a ajuda de uma equação de estado. Como para isso é necessário fazer uma caracterização das misturas, essa é uma tentativa de evitar ao máximo o uso de correlações empíricas, que tratam indistintamente os componentes de todas as misturas de petróleo. A equação de estado através da qual foram obtidos os volumes e os parâmetros de solubilidade dos componentes das misturas foi a de Benedict-Webb-Rubin (B-W-R) (Caps. II, VI e Apêndice D). Essa equação de estado foi empregada de acordo com a metodologia apresentada no trabalho de Lee-Kesler. Com base na comparação dos resultados obtidos no cálculo dessas propriedades para vários compostos - inclusive hidrocarbonetos, aos reais (vide Tabela VI-1), pode-se verificar que a precisão obtida por essa metodologia é muito boa [Refs. 24,44].

Baseado em hipóteses apresentadas e utilizadas na literatura, os volumes e os parâmetros de solubilidade na fase líquida foram avaliados à uma única temperatura de referência (25 °C) - a chamada *datum temperature*. Como à essa temperatura os componentes mais pesados das misturas não estão mais na fase líquida quando puros, a utilização de uma equação de estado no cálculo dessas propriedades pode apresentar resultados com pouca precisão. Baseado no que foi apresentado no Cap. VI, foi feita então no presente trabalho uma extrapolação do comportamento desses componentes à temperaturas mais altas, com a finalidade de obter suas propriedades *como se fossem líquidos à essa temperatura*, conforme é citado na literatura. Essa extrapolação foi feita com base em valores calculados com a equação de B-W-R, segundo os mesmos procedimentos propostos por Lee-Kesler [Refs. 11,24,42,44,56].

Para efetuar o cálculo dessas propriedades através de uma equação de estado como a de B-W-R, as propriedades críticas e os fatores acêntricos dos componentes das misturas devem ser conhecidos antecipadamente, bem como a composição molar da mistura. Essas características foram calculadas conforme apresentado no Cap. V, e os resultados são apresentados no Apêndice F. Devido às particularidades envolvidas no cálculo dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes pesados na fase líquida, optamos por apresentar os procedimentos seguidos para este fim separadamente. No Apêndice G é apresentado o roteiro da obtenção dessas propriedades dos componentes pesados em particular, para todas as misturas analisadas no presente trabalho.

Para avaliar as propriedades dos componentes na fase sólida, necessárias ao cálculo segundo o modelo da não-idealidade de ambas as fases pela teoria das soluções regulares, foram adotadas hipóteses utilizadas em trabalhos anteriores. Uma delas é que a variação que ocorre no volume molar de um composto hidrocarboneto na transição entre as fases líquida e sólida pode ser considerada desprezível. A outra é que os parâmetros de solubilidade dos hidrocarbonetos na fase sólida são consideravelmente maiores dos que os na fase líquida. Na falta de uma metodologia consistente como a empregada na avaliação dessa propriedade para os componentes na fase líquida, foi utilizada uma forma de cálculo que se baseia em correlações apresentadas na literatura [eqs. (II-10) e (II-11)][42]. Os parâmetros de solubilidade referentes aos componentes na fase sólida são fornecidos por [Refs. 11,17,27,42,55,56]:

$$\delta_i^S = \delta_i^L + \Delta\delta_i \quad (\text{IX-1})$$

onde

$\Delta\delta_i$ é fornecido pela eq. (IV-36)

δ_i^L é o parâmetro do componente i na fase líquida, calculado conforme a metodologia proposta nesse trabalho

Nos resultados apresentados à seguir foram utilizadas as seguintes metodologias:

a) Utilizando a Teoria das Soluções Ideais, aplicada à ambas as fases (modelo ideal).

b) Utilizando a Teoria das Soluções Poliméricas, conforme o tratamento apresentado no trabalho de Chung para representar o comportamento apenas da fase líquida apenas (modelo da não-idealidade parcial). Essa metodologia foi incluída nesse trabalho apenas para a comparação dos resultados [Ref.11].

c) Utilizando o mesmo modelo/teoria citado no item b anterior, porém conforme a forma proposta no presente trabalho (usando a equação de B-W-R) para o cálculo das propriedades termodinâmicas, também tratando apenas a fase líquida como não-ideal (pelo modelo da não-idealidade parcial)

d) Utilizando a Teoria das Soluções Regulares, aplicada aos componentes de ambas as fases (modelo da não-idealidade total). As propriedades termodinâmicas dos componentes da fase líquida também são calculados pela equação de estado de B-W-R, enquanto são utilizadas as hipóteses de Pedersen *et al.* com relação às propriedades dos componentes da fase sólida [Ref. 42].

As temperaturas de precipitação da parafina (T.P.P.) foram calculadas para as cinco misturas apresentadas no Cap. VIII. Devido à falta de dados experimentais das frações sólidas para as três misturas nacionais, optamos por apresentar os resultados do cálculo dessa propriedade apenas para as misturas 4 e 5. Para elas, a literatura apresenta dados à varias temperaturas, determinados através da técnica da *NMR*. Essa técnica, entretanto, não estava disponível para ser utilizada na determinação dessa propriedade para as misturas nacionais. No Apêndice H são apresentadas as propriedades dos componentes das fases consideradas não ideais, segundo cada metodologia empregada para representar essa condição, quando ocorre a formação do primeiro cristal nas misturas (à T.P.P.) [Refs. 42,43].

Temperaturas de Precipitação da Parafina

À seguir são apresentados os resultados do cálculo das T.P.P.'s das cinco misturas de petróleo analisadas no presente trabalho segundo a modelagem termodinâmica aqui desenvolvida. Também são fornecidas as composições do primeiro cristal formado, de acordo as quatro metodologias de cálculo apresentadas anteriormente. Na Tabela IX-1 abaixo são apresentadas as propriedades referentes à Mistura 1, conforme calculadas com a utilização dos quatro modelos propostos.

Tabela IX-1. Composição do 1^o cristal formado na Mistura 1 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho(T.P.P. calculada)

Componente	Frações Molares			
	(a) (46.7 °C)	(b) (46.9 °C)	(c) (46.2 °C)	(d) (45.5 °C)
C ₃	0.00001	0.00001	0.00001	0.00000
C ₄	0.00008	0.00012	0.00014	0.00000
C ₅	0.00007	0.00009	0.00010	0.00000
C ₆	0.00002	0.00001	0.00002	0.00000
C ₇	0.00003	0.00003	0.00003	0.00000
C ₈	0.00016	0.00017	0.00016	0.00000
C ₉	0.00046	0.00048	0.00046	0.00000
C ₁₀	0.00081	0.00095	0.00091	0.00000
C ₁₁	0.00151	0.00157	0.00152	0.00000
C ₁₂	0.00244	0.00254	0.00247	0.00000
C ₁₃	0.00303	0.00315	0.00308	0.00000
C ₁₄	0.00407	0.00420	0.00413	0.00000
C ₁₅	0.00557	0.00571	0.00566	0.00001
C ₁₆	0.00575	0.00586	0.00584	0.00002
C ₁₇	0.00766	0.00777	0.00779	0.00007
C ₁₈	0.00759	0.00766	0.00771	0.00014
C ₁₉	0.00688	0.00691	0.00698	0.00023
C ₂₀	0.00818	0.00819	0.00830	0.00056
C ₂₁	0.00795	0.00792	0.00807	0.00092
C ₂₂	0.00898	0.00893	0.00912	0.00164
C ₂₃	0.01169	0.01158	0.01188	0.00318
C ₂₄	0.01091	0.01078	0.01109	0.00419
C ₂₅	0.01037	0.01022	0.01055	0.00531
C ₂₆	0.01028	0.01011	0.01045	0.00666
C ₂₇	0.01155	0.01135	0.01173	0.00903
C ₂₈	0.01157	0.01136	0.01175	0.01044
C ₂₉	0.01456	0.01428	0.01178	0.01453
C ₃₀	0.01992	0.01953	0.02017	0.02111
C ₃₁₊	0.82778	0.82855	0.82513	0.92197
Total	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

A T.P.P. experimental dessa mistura é de 9.05 °C e 11.17 °C (Viscosimetria e DSC, respectivamente).

Convenção:

Coluna (a) - resultados dos cálculos efetuados segundo a Teoria das Soluções Ideais.

Coluna (b) - resultados dos cálculos efetuados segundo a Teoria das Soluções Poliméricas, com as propriedades termodinâmicas calculadas através das correlações de Chung [11].

Coluna (c) - resultados dos cálculos efetuados segundo a Teoria das Soluções Poliméricas, com as propriedades termodinâmicas calculadas através da equação de B-W-R.

Coluna (d) - resultados dos cálculos efetuados segundo a Teoria das Soluções Regulares, com as propriedades termodinâmicas calculadas através da equação de B-W-R.

Pelo que se pode observar na tabela anterior, as T.P.P.'s calculadas através de todas as metodologias utilizadas foram muito superiores ao maior valor obtido experimentalmente (pela *DSC*). Entretanto, de todos os modelos/teorias tentados, o que trata ambas as fases em equilíbrio como não-ideais segundo a teoria das soluções regulares é o que apresenta uma aproximação que, apesar de pequena, é maior do a de todas as demais metodologias utilizadas no cálculo dessa propriedade.

Observando atentamente a composição calculada segundo cada metodologia, podemos verificar que essa metodologia que mais se aproximou do valor experimental da T.P.P. é a que parece mais aproximar do conceito dos componentes mais pesados possuírem uma maior tendência à precipitar inicialmente, num processo de resfriamento. Na composição calculada segundo essa metodologia, para uma precisão de 10^{-5} , o componente mais leve identificado na composição do 1º cristal formado foi o C_{15} , enquanto o componente residual C_{31+} foi responsável pela quase totalidade da massa (92%) desse 1º cristal. Segundo as demais metodologias, indistintamente, nesse 1º cristal estariam contidos (para a mesma precisão) todos os componentes da mistura, inclusive os mais leves e com menor tendência a precipitar à essa temperatura - como o C_3 e o C_4 . A composição do 1º cristal parece ser muito sensível ao modelo adotado para seu cálculo. De todas as metodologias, portanto, a que conceitualmente mais se aproxima da realidade parece ser a do modelo da não-idealidade de ambas as fases, segundo a teoria das soluções regulares.

Embora não tenhamos como justificar a falta de precisão dessa metodologia no cálculo da T.P.P. dessa mistura, podemos deixar expressas nossas dúvidas relativas à determinação das propriedades dessa mistura. O método utilizado para estimar o peso molecular da fração C_{10+} das misturas nacionais no presente trabalho foi altamente não-convencional e não-experimental, o que nos deixa dúvidas com relação à sua precisão. Para o cálculo da T.P.P., essa é uma propriedade fundamental, pois com ele é calculado o

peso molecular do componente residual C_{31+} (eq. V-14), que vem à ser o que possui a maior tendência à precipitação inicial nesse processo de resfriamento. Para uma mesma relação de pesos moleculares dos componentes e composição mássica, podemos observar pela referida equação que a responsabilidade de uma elevação no peso molecular da fração pesada recairá toda sobre o peso (calculado) desse componente residual. Será analisada posteriormente a sensibilidade da T.P.P. ao peso molecular da fração pesada.

Outro procedimento que coloca em dúvida o processo de cálculo da T.P.P. dessa mistura - como para as demais nacionais - através da modelagem aqui desenvolvida foi o de supor que todas as frações composicionais das misturas de petróleo nacionais possuíam um fator de caracterização de Watson [eq. (V-16)] constante. A forma com que foram calculadas suas densidades, à partir dessa hipótese, produziu valores sempre em ordem crescente com o número de carbonos de cada fração (componente) (vide Tabela F-1). Entretanto, conforme pode ser verificado nas Tabelas F-7 e F-9 - correspondentes às misturas 4 e 5, essa ordem não precisa ser obrigatoriamente crescente em todo o intervalo de números de átomos de carbono das frações. Essas misturas são adotadas como referência porque as densidades de suas frações foram determinadas experimentalmente. As densidades, juntamente com as temperaturas médias de ebulição de cada fração, foram utilizadas para avaliar as propriedades críticas e o fator acêntrico referentes à cada uma - através das correlações de Lee-Kesler (vide Cap. V).

Outra dúvida, agora com relação aos levantamentos experimentais, refere-se às técnicas segundo as quais a T.P.P. foi determinada para as misturas nacionais. De acordo com o que é citado em artigos na literatura recente, as técnicas da viscosimetria e da DSC não são as mais sensíveis para determinar a temperatura onde ocorre realmente a precipitação do primeiro cristal nas misturas de petróleo. Pelo fato dessa mistura apresentar um pequeno teor de parafina (6.1%), provavelmente o 1º cristal formado nessa mistura durante um resfriamento deve possuir poucos componentes capazes de formar cristais grandes e com capacidade fornecer uma grande energia ao se cristalizarem, não sendo portanto facilmente detectáveis pelas duas técnicas utilizadas. A técnica da Microscopia Sob Luz Polarizada, tida como a mais sensível ao início da precipitação da fase sólida em misturas de petróleo, não pôde ser utilizada na determinação da T.P.P. das misturas nacionais devido à falta do equipamento nos laboratórios onde foi pesquisada essa propriedade [Refs. 42,46].

A Tabela IX-2 abaixo apresenta os resultados obtidos quando a T.P.P. da Mistura 2 foi calculada de acordo com cada um dos quatro modelos apresentados.

Tabela IX-2. Composição do 1º cristal formado na Mistura 2 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)

Componente	Frações Molares			
	(a) (48.2 C)	(b) (49.4 C)	(c) (48.4 C)	(d) (49.2 C)
C ₃	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C ₄	0.00008	0.00011	0.00012	0.00000
C ₅	0.00008	0.00011	0.00012	0.00000
C ₆	0.00002	0.00001	0.00002	0.00000
C ₇	0.00003	0.00003	0.00003	0.00000
C ₈	0.00019	0.00020	0.00019	0.00000
C ₉	0.00054	0.00056	0.00054	0.00000
C ₁₀	0.00111	0.00115	0.00112	0.00000
C ₁₁	0.00181	0.00186	0.00183	0.00000
C ₁₂	0.00287	0.00295	0.00290	0.00000
C ₁₃	0.00354	0.00361	0.00357	0.00000
C ₁₄	0.00463	0.00469	0.00466	0.00000
C ₁₅	0.00630	0.00633	0.00633	0.00001
C ₁₆	0.00648	0.00647	0.00650	0.00001
C ₁₇	0.00868	0.00859	0.00867	0.00004
C ₁₈	0.00852	0.00838	0.00849	0.00009
C ₁₉	0.00763	0.00747	0.00759	0.00015
C ₂₀	0.00896	0.00872	0.00889	0.00038
C ₂₁	0.00833	0.00805	0.00825	0.00063
C ₂₂	0.00963	0.00929	0.00954	0.00122
C ₂₃	0.01210	0.01161	0.01199	0.00240
C ₂₄	0.00920	0.00880	0.00913	0.00269
C ₂₅	0.00937	0.00892	0.00930	0.00381
C ₂₆	0.00942	0.00895	0.00936	0.00506
C ₂₇	0.01011	0.00958	0.01006	0.00679
C ₂₈	0.01001	0.00946	0.00997	0.00801
C ₂₉	0.01178	0.01111	0.01192	0.01076
C ₃₀	0.01254	0.01181	0.01251	0.01245
C ₃₁	0.83604	0.84116	0.83639	0.94550
Total	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

A T.P.P. experimental dessa mistura é de 17.41 °C e 11.49 °C (Viscosimetria e DSC, respectivamente).

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Essa mistura tem muito em comum com a Mistura 1 apresentada anteriormente. Além de possuir um baixo teor de parafina (6.2%), ela é produzida num poço bem próximo ao que produz essa outra mistura. Suas características composicionais (vide tabelas no Cap. VII) são bem semelhantes, bem como seu fator de caracterização. Analisando os dados calculados e apresentados na Tabela IX-2 na página anterior, verificamos que o julgamento das diferentes metodologias utilizadas no cálculo de sua T.P.P. é muito semelhante ao anterior.

Nesse caso, apesar do metodologia que emprega o modelo da não-idealidade em ambas as fases segundo a teoria das soluções regulares não ter sido o que mais se aproximou do valor experimental mais elevado (Viscosimetria), a mesma correção conceitual relativa à composição calculada para o 1º cristal formado também pode ser observada no caso do cálculo da T.P.P. dessa mistura.

As demais observações feitas quando da análise do resultado da modelagem no cálculo da T.P.P. da Mistura 1 também se aplicam nesse caso. Muitas dúvidas existem não apenas sobre os métodos experimentais empregados para determinar essa propriedade, mas também com relação aos procedimentos empregados no cálculo da composição/caracterização. Poucos métodos experimentais puderam ser empregados na avaliação das propriedades físicas, seja da mistura ou dos componentes. Em todos os trabalhos mais recentes consultados sobre o tema aqui desenvolvido, as propriedades físicas das misturas e seus componentes são avaliadas de maneira experimental e é citada a importância da utilização de métodos precisos em sua determinação [Refs. 11,17,42].

A Tabela IX-3 abaixo apresenta os resultados obtidos quando a T.P.P. da Mistura 3 foi calculada de acordo com cada um dos quatro modelos apresentados.

Tabela IX-3. Composição do 1º cristal formado na Mistura 3 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)

Componente	Frações Molares			
	(a) (50.5 °C)	(b) (52.5 °C)	(c) (50.2 °C)	(d) (49.4 °C)
C ₃	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C ₄	0.00005	0.00006	0.00006	0.00000
C ₅	0.00005	0.00006	0.00005	0.00000
C ₆	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000
C ₇	0.00058	0.00058	0.00058	0.00000
C ₈	0.00192	0.00191	0.00194	0.00000
C ₉	0.00308	0.00307	0.00314	0.00000
C ₁₀	0.00419	0.00416	0.00428	0.00000
C ₁₁	0.00647	0.00640	0.00660	0.00000
C ₁₂	0.00680	0.00669	0.00693	0.00000
C ₁₃	0.00863	0.00843	0.00877	0.00000
C ₁₄	0.00944	0.00916	0.00957	0.00000
C ₁₅	0.01237	0.01191	0.01251	0.00001
C ₁₆	0.01154	0.01103	0.01164	0.00002
C ₁₇	0.01489	0.01414	0.01498	0.00005
C ₁₈	0.01523	0.01438	0.01530	0.00014
C ₁₉	0.01248	0.01173	0.01253	0.00024
C ₂₀	0.01544	0.01445	0.01550	0.00059
C ₂₁	0.01688	0.01572	0.01696	0.00121
C ₂₂	0.01466	0.01361	0.01474	0.00181
C ₂₃	0.01604	0.01484	0.01614	0.00318
C ₂₄	0.01566	0.01446	0.01577	0.00469
C ₂₅	0.01649	0.01519	0.01662	0.00702
C ₂₆	0.01732	0.01594	0.01746	0.00987
C ₂₇	0.01883	0.01731	0.01898	0.01359
C ₂₈	0.01781	0.01637	0.01794	0.01546
C ₂₉	0.01857	0.01709	0.01869	0.01844
C ₃₀	0.01768	0.01628	0.01776	0.01919
C _{31±}	0.70687	0.72504	0.70445	0.90452
Total	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

A T.P.P. experimental dessa mistura é de 40.50 °C e 29.11 °C (Viscosimetria e DSC, respectivamente).

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Observando os resultados do cálculo das temperaturas de precipitação da parafina segundo as quatro metodologias pelas quais foi feita a modelagem termodinâmica apresentada nesse trabalho, podemos verificar que as observações relativas à capacidade preditiva das metodologias utilizadas são em tudo semelhantes às citadas quando da apresentação dos resultados para a Mistura 1. O modelo da não-idealidade de ambas as fases, segundo a teoria das soluções regulares parece ser realmente o que pode reproduzir, pelo menos conceitualmente, o comportamento de fases S-L dessas misturas nacionais apresentadas. Esse modelo foi o que mais se aproximou do valor experimental da T.P.P.

Para essa mistura, como para as demais nacionais, levantamos dúvidas sobre a exatidão dos procedimentos empregados na avaliação do peso molecular da fração pesada, que resultou em um peso molecular excessivamente alto para o componente residual C_{31+} - o que mais influi na temperatura da precipitação inicial. O processo de estimar o peso molecular da fração pesada utilizado para essa mistura também deve então ser o maior responsável, ao menos conceitualmente, pelos elevados valores calculados através da modelagem. Como o teor em massa relativo ao componente residual nessa mistura é menor que nas misturas 1 e 2 (vide Apêndice F), mais sensível seu peso calculado vai ser à uma variação no peso médio da fração pesada [vide eq. (V-14)]. Muito da imprecisão obtida no cálculo da T.P.P. dessa mistura pode ser atribuída à esse fato.

Por outro lado, no entanto, sendo essa uma mistura com um elevado teor de parafina (24%), as T.P.P.'s determinadas através das técnicas da Viscosimetria, da *DSC* e da Microscopia Sob Luz Polarizada não deveriam apresentar muita diferença entre si. A diferença observada na determinação pela *DSC* pode ser atribuída à uma falha da análise (coleta da amostra) ou do aparelho na determinação da T.P.P. dessa mistura. A T.P.P. de 40.5 °C obtida pela Viscosimetria pode ser considerada como um bom valor para um óleo produzido na Região de Produção da Bahia. Entretanto, a incerteza relativa aos procedimentos empregados para estabelecer a composição/caracterização dessa mistura não permitiram que nenhuma das metodologias utilizadas no cálculo dessa propriedade se aproximasse do valor fornecido pela viscosimetria.

A Tabela IX-4 abaixo apresenta os resultados obtidos quando a T.P.P. da Mistura 4 foi calculada de acordo com cada um dos quatro modelos apresentados.

Tabela IX-4. Composição do 1º cristal formado na Mistura 4 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)

Componente	Frações Molares			
	(a) (44.8 °C)	(b) (46.1 °C)	(c) (42.1 °C)	(d) (38.5 °C)
$\geq C_4$	0.00001	0.00002	0.00002	0.00000
C ₅	0.00009	0.00012	0.00014	0.00000
C ₆	0.00002	0.00001	0.00002	0.00000
C ₇	0.00058	0.00058	0.00055	0.00000
C ₈	0.00148	0.00149	0.00139	0.00000
C ₉	0.00230	0.00232	0.00223	0.00000
C ₁₀	0.00358	0.00360	0.00362	0.00000
C ₁₁	0.00381	0.00381	0.00397	0.00000
C ₁₂	0.00608	0.00604	0.00637	0.00000
C ₁₃	0.00636	0.00629	0.00664	0.00001
C ₁₄	0.01305	0.01283	0.01383	0.00005
C ₁₅	0.01555	0.01519	0.01666	0.00012
C ₁₆	0.00927	0.00902	0.01001	0.00013
C ₁₇	0.02228	0.02151	0.02431	0.00036
C ₁₈	0.02231	0.02144	0.02428	0.00115
C ₁₉	0.02157	0.02066	0.02346	0.00190
C ₂₀	0.01823	0.01744	0.01979	0.00264
C ₂₁	0.02357	0.02246	0.02550	0.00528
C ₂₂	0.02427	0.02307	0.02614	0.00803
C ₂₃	0.02871	0.02723	0.03076	0.01336
C ₂₄	0.02899	0.02747	0.03087	0.01799
C ₂₅	0.02788	0.02640	0.02945	0.02191
C ₂₆	0.02965	0.02808	0.03108	0.02822
C ₂₇	0.02188	0.02074	0.02277	0.02409
C ₂₈	0.03026	0.02873	0.03124	0.03669
C ₂₉	0.03687	0.03508	0.03773	0.04702
C ₃₀₊	0.60132	0.61837	0.57717	0.79105
Total	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

A T.P.P. experimental dessa mistura é de 35.5 °C (determinação pela Microscopia Sob Luz Polarizada).

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Para fins de comparação dos resultados obtidos para essa mistura no presente trabalho são fornecidos abaixo os obtidos nos trabalhos onde seus dados foram publicados:

Hansen et al. [Ref. 17]: 31 °C (modelo da não idealidade apenas da fase líquida/teoria das soluções poliméricas/correlações para avaliar as propriedades).

Pedersen et al. [Ref. 42]: 34 °C (modelo da não-idealidade de ambas as fases/teoria das soluções regulares/correlações para avaliar as propriedades).

A observação dos resultados da modelagem termodinâmica referente ao cálculo da T.P.P. da Mistura 4 serve para uma interpretação mais valiosa do que a obtida pelos resultados fornecidos para as três misturas nacionais analisadas no presente trabalho. Como para essa mistura, as propriedades físicas e as de seus componentes foram determinadas através da utilização de métodos experimentais tidos pela literatura como bastante precisos, não deve haver dúvidas à respeito do processo utilizado no cálculo de sua composição molar. Para sua caracterização, a única informação utilizada que não foi obtida experimentalmente foram as temperaturas de ebulição médias para as suas frações composicionais - o que reduz muito a margem de dúvidas à respeito do processo empregado [Ref. 46].

Além disso, o valor da T.P.P. dessa mistura foi obtido pela técnica da Microscopia Sob Luz Polarizada, que é a mais sensível para determinar precisamente o *onset* onde ocorre a precipitação do 1º cristal num processo de resfriamento à que a mistura esteja sendo submetida. Isso evita a existência de dúvidas com relação ao valor que será tomado como referência para comparação aos valores calculados através das diferentes metodologias de modelagem termodinâmica adotadas no presente trabalho [Ref. 46].

Analisando as metodologias utilizadas no cálculo da T.P.P. com relação ao valor experimental dessa propriedade, vemos que a exatidão alcançada pelo modelo da não-idealidade de ambas as fases, segundo a teoria das soluções regulares, foi ainda maior no caso dessa mistura. Tal fato nos leva à conclusão de que quando uma mistura tem sua composição bem estabelecida e é caracterizada com base em dados reais (experimentais), a precisão com que essa metodologia de cálculo se aproxima do valor real dessa propriedade fica ainda mais evidente. Para isso, basta comparar a aproximação obtida por ela no caso dessa mistura com a alcançada para as misturas nacionais.

Como se trata de uma mistura com um teor expressivo de componentes pesados ($x_{C_{10}} = 75.2\%$), a T.P.P. calculada pelo modelo ideal foi elevada (44.8 °C) e a variação obtida pela metodologia (d) à partir dessa T.P.P. ideal foi de -6.3 °C, próxima à que seria necessária para atingir o valor real (-9.3 °C). O modelo da não idealidade apenas da fase líquida, segundo a teoria das soluções poliméricas, obteve resultados diferentes segundo as duas metodologias pelas quais foi feito o cálculo dessa propriedade.

Quando os volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes foram calculados segundo a metodologia sugerida por Chung, a T.P.P. calculada foi superior até mesmo à obtida pelo modelo ideal. No entanto, quando foi empregada a metodologia apresentada nesse trabalho - que utiliza a equação de B-W-R, obteve-se uma redução à partir do valor fornecido pelo modelo ideal, apesar de ter sido inferior à obtida pela metodologia (d). Como se pode observar nas tabelas apresentadas no Apêndice H, os

volumes fornecidos pelas correlações de Chung para os componentes das mistura de petróleo são maiores que os calculados pela equação de B-W-R. Já os parâmetros de solubilidade, à excessão do relativo ao componente residual, são inferiores aos encontrados quando o cálculo é feito com a referida equação de estado [Ref. 11].

A comparação dos resultados obtidos no cálculo dessa propriedade para essa mistura no presente trabalho (metodologia *d*) com os obtidos em trabalhos anteriores [11,17,42] demonstra a qualidade da modelagem aqui desenvolvida. No trabalho de Hansen *et al.*, conforme apresentado no Cap. II, os coeficientes de interação molecular colocados pela teoria das soluções poliméricas são calculados através de correlações cujas constantes foram obtidas através de ajustes às T.P.P.'s das misturas nele analisadas. E, além disso, a composição das misturas é estabelecida em termos de frações *P-N-A*, o que aumenta o número de componentes e torna mais complexo o cálculo das propriedades de equilíbrio S-L. Mas nem assim a T.P.P. calculada conforme a modelagem desenvolvida no citado trabalho chegou mais perto do valor experimental do que o valor aqui obtido. No trabalho de Pedersen *et al.*, realizado conforme também é apresentado no Cap. II, foi obtido um valor mais próximo, mas à custa de uma complexidade um pouco maior nos cálculos realizados (composição *P-N-A*). E utilizando correlações ajustadas ao valor experimental das propriedades do equilíbrio para fornecer as propriedades termodinâmicas dos componentes [Refs. 17,42].

A hipótese do comportamento ideal para os componentes na fase sólida parece carecer de sentido físico, dada a maior proximidade em que estarão os componentes nessa fase da mistura. Com essa maior proximidade, mais intensas serão as interações intermoleculares entre os componentes. Entre as moléculas dos componentes hidrocarbonetos, mesmo se considerássemos que todas fossem apolares, existem forças de dispersão que não podem ser desprezadas em suas interações [Ref. 44].

A análise dos resultados em termos das composições calculadas para o 1º cristal formado segundo as quatro metodologias apresentadas na Tabela IX-4 leva à observações análogas às citadas na análise dos resultados da modelagem para as três misturas nacionais. A metodologia (*d*) leva à resultados mais consistentes do que as demais. Por exemplo, a metodologia (*c*), apesar de possuir uma *tendência* à se aproximar do valor real da T.P.P., apresenta uma composição calculada para esse 1º cristal que apresenta a mesma característica inconsistente de incluir os componentes mais leves e com menor teor da mistura (para uma precisão na 5ª casa decimal).

Para que se pudesse anular a diferença entre o valor calculado da T.P.P. segundo a metodologia (*d*) e o real, bastaria um pequeno ajuste nas propriedades físicas da mistura. A sensibilidade dessa metodologia para a modelagem termodinâmica com a variação de

algumas propriedades será analisada ainda nesse capítulo. Essa análise será feita somente para essa metodologia, uma vez que está-se verificando sua superioridade sobre as demais.

A Tabela IX-5 abaixo apresenta os resultados obtidos quando a T.P.P. da Mistura 5 foi calculada de acordo com cada um dos quatro modelos apresentados.

Tabela IX-5. Composição do 1º cristal formado na Mistura 5 segundo cálculo efetuado através dos modelos/teorias apresentados nesse trabalho (T.P.P. calculada)

Componente	Frações Molares			
	(a) (38.1 °C)	(b) (39.7 °C)	(c) (37.1 °C)	(d) (40.8 °C)
$\geq C_4$	0.00000	0.00001	0.00001	0.00000
C_5	0.00055	0.00069	0.00073	0.00000
C_6	0.00007	0.00002	0.00008	0.00000
C_7	0.00159	0.00159	0.00157	0.00000
C_8	0.00274	0.00274	0.00268	0.00000
C_9	0.00404	0.00402	0.00398	0.00001
C_{10}	0.00375	0.00371	0.00374	0.00003
C_{11}	0.00522	0.00513	0.00534	0.00007
C_{12}	0.00788	0.00769	0.00809	0.00024
C_{13}	0.00920	0.00891	0.00942	0.00072
C_{14}	0.00918	0.00885	0.00945	0.00142
C_{15}	0.01252	0.01200	0.01292	0.00310
C_{16}	0.01218	0.01161	0.01255	0.00445
C_{17}	0.01426	0.01351	0.01451	0.00665
C_{18}	0.01592	0.01502	0.01624	0.01061
C_{19}	0.01623	0.01527	0.01672	0.01316
C_{20+}	0.88465	0.88922	0.88188	0.95909
Total	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

A T.P.P. experimental dessa mistura é de 41.0 °C (determinação pela Microscopia Sob Luz Polarizada).

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Como para a Mistura 4, são fornecidos abaixo os valores dessa propriedade obtidos nos trabalhos onde seus dados foram publicados:

Hansen et al. [Ref. 17] : 40 °C (mesmo modelo usado para a mistura anterior)

Pedersen et al. [Ref. 42]: 37 °C (idem).

Essa Mistura 5, como a anterior, teve sua composição e sua caracterização bem estabelecidas, o que muito ajuda na interpretação dos resultados. A análise dos resultados obtidos pela modelagem no cálculo da T.P.P. dessa mistura parece indicar que a metodologia (d) (vide convenção) realmente é a que obtém melhores resultados no cálculo dessa propriedade para as misturas de petróleo consideradas no presente trabalho. O valor da T.P.P. obtido pela modelagem através dessa metodologia quase pode ser considerado como exato. Além disso, analisando as características composicionais dessa mistura, vários pontos favoráveis adicionais podem ser identificados nessa metodologia.

Comparada à Mistura 4, essa mistura possui uma composição muito mais rica nos componentes mais leves. Seu teor relativo aos componentes pesados ($x_{C_{10+}} = 54\%$) é consideravelmente menor do que o da Mistura 4 ($x_{C_{10+}} = 75.2\%$). Sendo uma mistura bem mais leve do que a anterior, essa Mistura 5 apresenta características bem expressivas:

a) o valor de sua T.P.P. calculado pelo o modelo ideal foi o mais baixo (38.1 °C).

b) o valor obtido pela metodologia sugerida por Chung, apesar de tender na direção de um desvio positivo à partir do comportamento ideal, não consegue se aproximar tão bem quanto a metodologia (d). Com base na análise dos resultados obtidos para a Mistura 4, verificamos que tal fato parece indicar duas possibilidades: b.1 - que a teoria das soluções poliméricas é muito influenciada pela composição da mistura, conforme é citado na literatura; ou então que a discrepância entre os resultados obtidos para as duas misturas é uma falha introduzida pelo modelo ao supor o comportamento ideal para os componentes da fase sólida [Refs. 6,11].

c) o valor calculado segundo a metodologia (c) forneceu um resultado mais distante do valor experimental do que o obtido pela metodologia de Chung, apesar da utilização da equação de B-W-R no cálculo das propriedades termodinâmicas dos componentes da mistura. O desvio à partir do comportamento ideal obtido foi no sentido contrário ao que ocorre na realidade. Isso reforça a possibilidade do modelo ter sido o principal fator a introduzir erros nos cálculos efetuados.

À partir desses resultados, e levando em conta os obtidos para a Mistura 4, podemos verificar que a metodologia (d) revelou-se de extrema utilidade na previsão da T.P.P. das misturas de petróleo - desde que bem caracterizadas e com composição molar calculada com base em dados experimentais bem determinados. Ela foi capaz de prever o início da precipitação em misturas com composições tão diferentes quanto a 4 e a 5, podendo ser adotada para representar adequadamente as interações que se estabelecem entre os componentes dessas misturas, influenciando em seu comportamento de fases S-L.

Como para essas duas misturas (4 e 5) não foram apresentados os valores de seu fator de caracterização, não pôde ser avaliada com rigor absoluto a influência dos pesos moleculares das frações pesadas terem sido calculados através de correlações - como o foram para as misturas nacionais. Contudo, pelo fato de existirem técnicas experimentais capazes de fornecer valores precisos para essa propriedade, as incertezas introduzidas nos modelos nos levam a desconfiar que uma das maiores causas do insucesso da modelagem para o cálculo da T.P.P. foi o fato de não estarem disponíveis as principais técnicas experimentais para determinar essas propriedades. Tanto que os resultados obtidos pela modelagem no cálculo da T.P.P. dessas duas misturas pode ser considerado aceitável. Não apenas para avaliar qualitativamente os modelosteorias apresentados, mas também para comparar suas consistências no cálculo dessa propriedade.

Frações Mássicas Solidificadas à Baixas Temperaturas

Nas Tabelas IX-6 e IX-7 apresentadas à seguir, são fornecidos os resultados dos valores dessa propriedade calculada à várias temperaturas segundo as metodologias (a), (b), (c) e (d) utilizadas no presente trabalho. Além disso, são novamente apresentados nessas tabelas os dados experimentais dessa propriedade, determinados através da técnica da *NMR*. Após cada tabela, são fornecidos gráficos (Figs. IX-1 e IX-2) onde se pode acompanhar qualitativamente a variação da fração sólida com a temperatura, tanto experimentais quanto calculadas segundo as quatro metodologias utilizadas.

Tabela IX-6. Frações em massa da Mistura 4 que se apresentam na fase sólida à algumas temperaturas (abaixo da T.P.P.), obtidas experimentalmente (*NMR*) e calculadas de acordo com cada modelo/teoria utilizado no presente trabalho.

Temperaturas (K)	Frações Sólidas (% m/m)				
	Experimentais (<i>NMR</i>)	Calculadas			
		(a)	(b)	(c)	(d)
318	0.003	0.000	0.036	0.000	0.000
313	0.005	0.137	0.179	0.064	0.000
308	0.003	0.255	0.294	0.193	0.064
303	0.004	0.356	0.392	0.304	0.138
298	0.007	0.444	0.475	0.400	0.199
293	0.017	0.520	0.548	0.434	0.251
288	0.022	0.586	0.611	0.556	0.295
283	0.030	0.642	0.665	0.618	0.333
278	0.032	0.690	0.711	0.670	0.367
273	0.037	0.731	0.750	0.715	0.398
268	0.038	0.765	0.783	0.753	0.425
263	0.040	0.795	0.810	0.785	0.449
258	0.041	0.820	0.834	0.813	0.470
253	0.051	0.842	0.855	0.837	0.489
248	0.050	0.861	0.873	0.858	0.506
243	0.078	0.878	0.889	0.876	0.520
238	0.078	0.893	0.904	0.893	0.531
233	0.116	0.907	0.916	0.908	0.540

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Na Fig. IX-1 à seguir são apresentadas as variações da fração em massa solidificada com a temperatura, segundo cada modelo/teoria colocado na Tabela IX-6, de onde se pode obter uma avaliação qualitativa do processo de simulação do comportamento de fases relativo ao cálculo dessa propriedade para a Mistura 4.

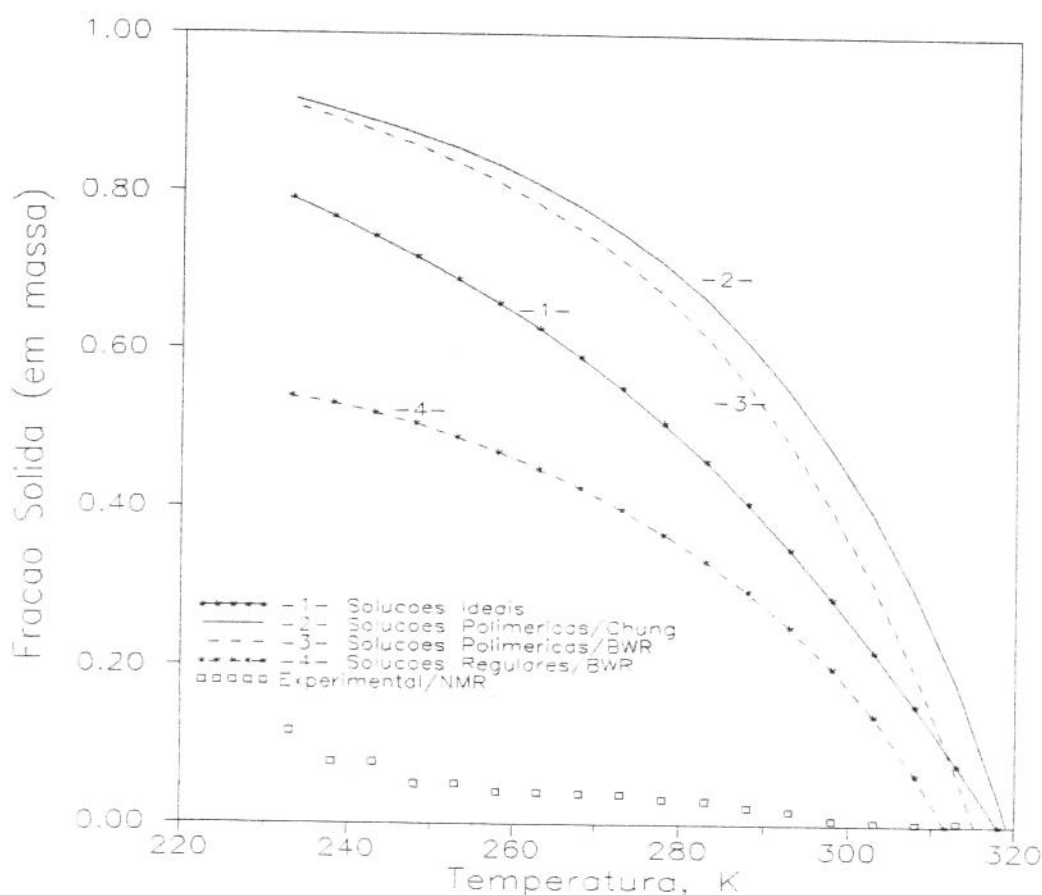


Fig. IX-1. Gráfico das frações em massa solidificadas *versus* temperatura para a Mistura 4, segundo os modelos/teorias considerados no presente trabalho

Analisando os resultados apresentados na Tabela IX-7 e no gráfico da Fig. IX-1, vemos que também no caso dessa propriedade o modelo da não-idealidade de ambas as fases segundo a teoria das soluções regulares (curva -4-, metodologia *d*) é o que fornece resultados mais próximos aos dados experimentais obtidos através da técnica da *NMR*.

Comparando as curvas 1, 2 e 3 no gráfico mostrado acima, vemos que o modelo da não-idealidade apenas da fase líquida, segundo ambas as metodologias (*b*) e (*c*), fornece resultados acima até dos obtidos pelo modelo ideal, à temperaturas mais baixas. Apesar da capacidade demonstrada pela metodologia (*c*) em aproximar o valor real da T.P.P., prevendo um desvio negativo à partir do comportamento ideal, ela perde qualidade no cálculo das propriedades do equilíbrio S-L à temperaturas logo abaixo da T.P.P. calculada. O modelo da não-idealidade apenas da fase líquida é o que parece mais se afastar do comportamento real, apresentando valores de fração sólida à temperaturas abaixo da T.P.P. superiores inclusive aos calculados segundo o modelo da idealidade de ambas as fases., não importando a metodologia empregada [Ref. 11].

Entretanto, vemos que a metodologia (*d*), apesar de apresentar uma *tendência* a se aproximar mais desses dados experimentais do comportamento de fases, ainda precisa ter sua precisão melhorada para que a curva -4- se aproxime mais desses pontos. Conforme será visto adiante, quando da análise da sensibilidade do cálculo das propriedades do equilíbrio S-L às algumas propriedades dos componentes, a aproximação da curva calculada à fornecida pelos pontos experimentais deve melhorar com alguns ajustes que sejam introduzidos nesse modelo/teoria.

Com relação aos dados experimentais, apesar da literatura consultada à respeito de técnicas que pudessem ser utilizadas na determinação experimental dessa propriedade julgarem a *NMR* como uma técnica capaz de fornecer resultados confiáveis, seus resultados devem ser encarados com alguma reserva. Pelo menos enquanto não for utilizada uma técnica diferente na avaliação da mesma propriedade, e comparados seus valores aos fornecidos pela *NMR*. Assim, poderia ser feito um julgamento comparativo entre diferentes técnicas para a mesma finalidade, e assim fazer uma avaliação mais bem justificada. Como foi feito para as técnicas para determinação da T.P.P. [Refs. 43,46].

Tabela IX-7. Frações em massa da Mistura 5 que se apresentam na fase sólida, determinadas experimentalmente (*NMR*) e calculadas de acordo com cada modelo/teoria utilizado no presente trabalho.

Temperaturas (K)	Frações Sólidas (% m/m)				
	Experimentais (<i>NMR</i>)	Calculadas			
		(<i>a</i>)	(<i>b</i>)	(<i>c</i>)	(<i>d</i>)
318	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
313	0.006	0.000	0.000	0.000	0.029
308	0.002	0.087	0.151	0.063	0.167
303	0.005	0.200	0.271	0.185	0.264
298	0.009	0.287	0.360	0.280	0.335
293	0.023	0.357	0.429	0.355	0.387
288	0.028	0.413	0.482	0.416	0.427
283	0.039	0.461	0.525	0.468	0.459
278	0.038	0.502	0.561	0.511	0.484
273	0.041	0.538	0.593	0.650	0.505
268	0.039	0.571	0.621	0.584	0.523
263	0.039	0.600	0.646	0.615	0.538
258	0.037	0.628	0.670	0.644	0.551
253	0.045	0.653	0.692	0.671	0.563
248	0.045	0.677	0.714	0.695	0.573
243	0.073	0.700	0.734	0.719	0.583
238	0.070	0.721	0.753	0.741	0.591
233	0.105	0.741	0.771	0.762	0.599

Para essa tabela vale a mesma convenção de metodologia/letra adotada para a Tabela IX-1.

Na Fig. IX-2, mostrada abaixo, são apresentadas as variações da fração em massa solidificada com a temperatura, segundo cada metodologia colocada na Tabela IX-7, de onde se pode obter uma avaliação qualitativa do processo de simulação do comportamento de fases relativo ao cálculo dessa propriedade para a Mistura 5.

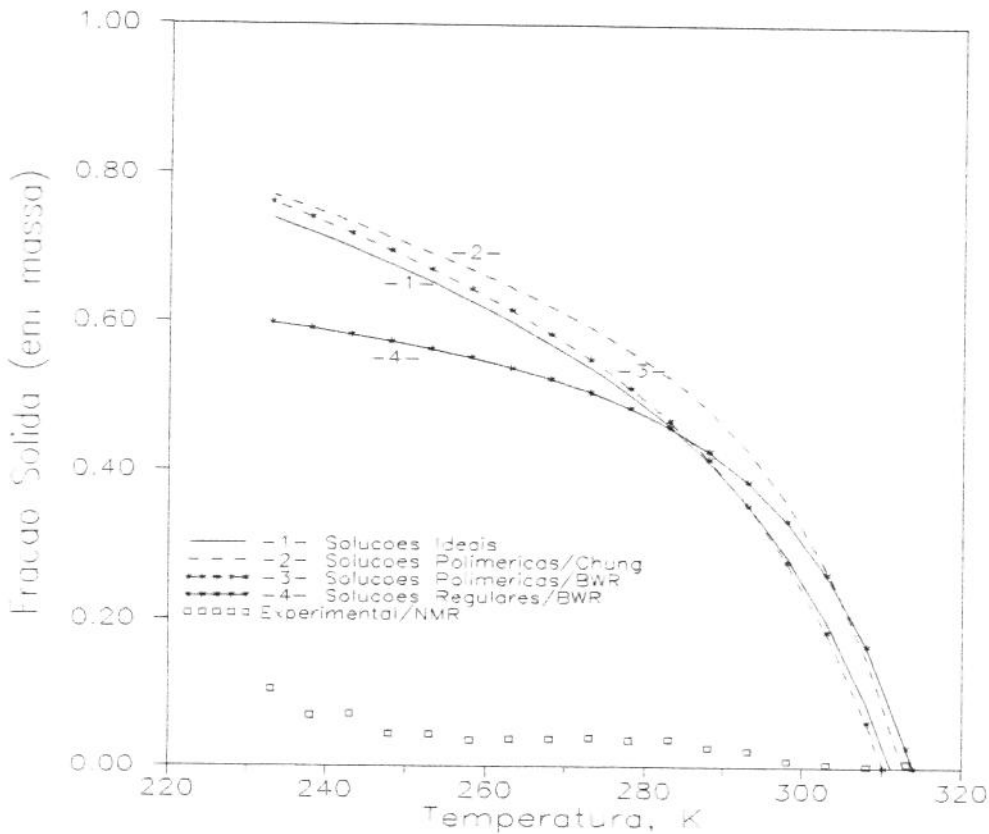


Fig. IX-2. Gráfico das frações em massa solidificados *versus* temperatura para a Mistura 5, segundo os modelos/teorias considerados no presente trabalho

A comparação dos resultados do cálculo das frações solidificadas à várias temperaturas abaixo da T.P.P. segundo as quatro metodologias utilizadas com os fornecidos pela técnica experimental da *NMR* às mesmas temperaturas e entre si nos levam às mesmas considerações feitas quando da análise dos resultados obtidos para a Mistura 4. Mais uma vez, as metodologias (b) (curva -2-) e (c) (curva -3-), que trabalham com a hipótese da idealidade para os componentes na fase sólida, parecem ser as que mais se afastam do comportamento real à temperaturas mais baixas. Isso parece comprovar o que foi citado quando da análise da adequação das metodologias para o cálculo dessa propriedade referente à Mistura 4.

No caso da mistura anterior, a curva da metodologia mais precisa (*d*, curva -4-) situou-se abaixo do comportamento previsto segundo o modelo ideal à temperaturas mais baixas. Nesse caso, entretanto, a metodologia (*d*) apresentou um desvio positivo do comportamento previsto pelo modelo ideal à temperaturas próximas à T.P.P.. À temperaturas um pouco abaixo desta, ela *tende* novamente a ser a que mais se aproxima dos dados experimentais segundo a citada técnica.

No caso dessa mistura, como para o anterior, existiria a necessidade de melhorar os resultados relativos ao cálculo dessa propriedade pelo modelo termodinâmico. Apesar de nesse caso, como no da mistura anterior, essa metodologia ser a que mais se aproxima dos dados experimentais, os resultados, como se pode verificar na Tabela IX-2, ainda estão muito acima dos experimentais (segundo a *NMR*).

Ao julgar as curvas calculadas com os valores experimentais estamos fazendo questão de manter à vista do leitor a identificação da técnica utilizada na determinação desses dados. Como foi observado ao fim da análise referente à Mistura 4, os dados produzidos pela *NMR*, no nosso entender, precisariam ser confrontados com os relativos à outras técnicas e ter a sensibilidade do princípio físico em que ela se baseia comparada com a das demais. Só assim o julgamento da qualidade dos dados apresentados seria correto.

Discussão

Do desenvolvimento do equilíbrio termodinâmico entre essas fases apresentado no Cap. III, foi deduzido que o comportamento de cada componente numa mistura pode ser representado pela sua constante de equilíbrio - expressa pela eq. (III-29). Dessa equação fazem parte dois fatores: um, expresso pelo termo esponencial, representa a influência das propriedades de um componente quando puro; e outro, representado pela razão de seus coeficientes de atividade nas fases líquida e sólida, reflete a influência que a composição da mistura exerce no comportamento de fases S-L desse componente.

O primeiro fator, que podemos chamar de ideal, é função das propriedades físicas do componente que influem direta ou indiretamente no processo de sua fusão/solidificação. Essas propriedades físicas são:

- peso molecular
- temperatura de fusão
- entalpia ou calor de fusão

Esse primeiro fator pode ser chamado de ideal porque é o único a integrar as constantes de equilíbrio obtidas para os componentes ao se admitir como válidas as hipóteses da teoria das soluções ideais. De acordo com a literatura mais recente consultada para a realização do presente trabalho, um novo termo foi introduzido nesse fator: aquele que propõe haver uma variação nos calores específicos dos componentes das misturas, conforme é apresentado no Apêndice A [eq. (A-31)] [Ref. 42].

O segundo fator, de acordo com cada modelo/teoria empregado para seu cálculo no presente trabalho, serviu para representar o afastamento da idealidade que é exibido pelos componentes em cada uma dessas fases das misturas de petróleo - expresso por seus coeficientes de atividade em cada uma. No cálculo desses coeficientes, foram utilizadas a composição molar da mistura e as propriedades termodinâmicas de seus componentes, avaliadas de acordo com a equação de estado de B-W-R (Apêndice D) [Ref. 24].

As propriedades do equilíbrio S-L são calculadas diretamente através do Método de Rachford-Rice (Apêndice B) ou de variações dele, algumas vezes com a ajuda do Método de Newton (Apêndice C). Para utilizar o primeiro método citado, a composição de uma mistura de petróleo deve ser antes conhecida em termos molares, cujo cálculo também é feito com base em propriedades físicas e químicas da mistura e seus componentes:

- composição em massa de uma mistura
- peso molecular de uma fração pesada da mistura
- peso molecular dos componentes (ou frações) de uma mistura

Em resumo, é muito grande o número de propriedades físicas da mistura global ou de seus componentes que é necessário conhecer para utilizar na modelagem termodinâmica com a finalidade de calcular suas propriedades do equilíbrio S-L. A forma ideal de se obter cada uma delas seria então, obviamente, a experimental. Devido à dificuldade de se conhecer a composição real das misturas de petróleo - em termos das frações de seus componentes individuais, as propriedades que a literatura apresenta técnicas experimentais para sua determinação são a sua composição em massa em termos das frações com um certo número de átomos de carbono, além de algumas propriedades físicas dessas frações - como pesos moleculares, densidades e temperaturas de ebulição médias. As demais propriedades possuem seus valores médios avaliados através de correlações. Essas correlações, por sua vez, normalmente são ajustadas à valores experimentais dessas propriedades, mas apenas para um determinado grupo funcional dos compostos que integram uma mistura de petróleo - como por exemplo as n-parafinas [Refs. 11,17,40,46].

A conclusão que se pode tirar da análise sobre a forma como se desenvolve o equilíbrio de fases S-L em misturas com base na Termodinâmica para sua solução, feita nos parágrafos anteriores, é que a precisão dos resultados obtidos quando essas propriedades são utilizadas pela modelagem termodinâmica deverá depender das técnicas experimentais empregadas na sua obtenção. Quanto mais precisas forem as técnicas empregadas na determinação das propriedades físicas envolvidas num estudo sobre esse equilíbrio, mais adequadamente poderão ser julgadas as metodologias utilizadas no cálculo de suas propriedades. Além disso, quanto mais propriedades puderem ser determinadas experimentalmente, tanto maior será a correção da comparação dos resultados obtidos através dos cálculos aos reais.

Com a finalidade de alcançar o objetivo desse trabalho, os resultados obtidos quando as propriedades do equilíbrio S-L nas misturas de petróleo foram calculadas segundo cada modelo/teoria apresentado devem ser comparados aos valores reais dessas propriedades. E aí entra novamente a importância das técnicas experimentais, pois também é através delas que podem ser conhecidos valores precisos para as propriedades do equilíbrio S-L. É necessário, portanto, que as técnicas experimentais utilizadas na determinação dessas propriedades sejam também muito precisas.

A conclusão à que podemos chegar após a análise dos resultados da modelagem realizada nas misturas analisadas no presente trabalho é que o julgamento da adequação dos modelos/teorias aqui apresentados será feito de maneira mais apropriada se for baseado nos resultados obtidos para as misturas que tiveram suas propriedades fornecidas através da utilização de procedimentos experimentais mais precisos. Como os processos utilizados para estimar os pesos moleculares de uma fração pesada das misturas nacionais e

de seus componentes não foram experimentais, acreditamos essa ter sido uma das causas dos resultados obtidos pela modelagem terem sido tão infrutíferos. Além disso, pesa contra a utilização dessas misturas no julgamento dos modelos o fato das T.P.P.'s não terem sido determinadas através da técnica tida pela literatura como a mais precisa: a Microscopia Sob Luz Polarizada. E também não puderam ser determinadas as frações mássicas solidificadas à temperaturas abaixo da T.P.P., o que torna incompleto o conjunto de dados experimentais para elas obtidos. Por causa desses fatos, daremos preferência à utilização das outras duas misturas (4 e 5) para fazer a avaliação dos modelos, pois elas tiveram seus dados composicionais, físicos e relativos ao equilíbrio S-L, mais precisos e completos, tirados da literatura [Refs. 11,17,46].

À seguir apresentamos o resultado de um teste que foi feito sobre a sensibilidade dos resultados da modelagem termodinâmica mais precisa apresentada (metodologia *d*) à algumas propriedades que entram no cômputo das constantes de equilíbrio para os componentes. Essas constantes, segundo essa metodologia, são fornecidas por:

$$K_i^{SL} = K_i^{SL, ID} \cdot \exp \left\{ \frac{V_i}{RT} \left[(\delta_m^L - \delta_i^L)^2 - (\delta_m^S - \delta_i^S)^2 \right] \right\} \quad (\text{IX-2})$$

onde $K_i^{SL, ID}$ é fornecido por:

$$K_i^{SL, ID} = \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{aPM_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{bPM_i}{2R} \left(T_i^{f^2} + T - 2T_i^f \right) \right\} \quad (\text{IX-3})$$

com:

$$a = 0.3033 \text{ cal}/(\text{g.K}) \quad [42]$$

$$b = -4.635 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{g.K}^2)$$

No presente trabalho faremos uma análise da influência dos seguintes fatores:

(a) Caso não sejam levadas em conta as variações nos calores específicos dos componentes na transição S-L, que a literatura mais recente coloca como podendo ser expressa pelos dois termos colocados diretamente em função do peso molecular dentro do termo esponencial existente na eq. (IX-3). Em outras palavras, será analisada a influência de adotarmos que as constante *a* e *b* na referida expressão são nulas nas propriedades calculadas (T.P.P. e frações sólidas) [Ref. 42].

b) Caso o peso molecular da fração pesada medido fosse um pouco menor que o informado na literatura. Será considerada a diferença de - 3% no peso molecular dessa fração.

c) Caso os parâmetros de solubilidade dos componentes na fase sólida, ao invés de serem fornecidos por:

$$\delta_i^s = \delta_i^l + 1.09 + a_3 \cdot (\ln C_N - \ln 7) \quad (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad (\text{IX-4})$$

onde:

$$a_3 = 5.249 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

e

δ_i^l = valor do parâmetro de solubilidade do componente i na fase líquida calculado pela equação de B-W-R, como o foram no presente trabalho, fossem fornecidos pela mesma equação, porém com a diferença entre δ_i^s e δ_i^l aumentada em 50%:

$$\delta_i^s = \delta_i^l + 1.635 + a_4 \cdot (\ln C_n - \ln 7) \quad (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad (\text{IX-5})$$

onde

$$a_4 = 7.874 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

A finalidade dessa análise é verificar a sensibilidade dos resultados (T.P.P. e fração mássica solidificada) à essas características ou propriedades. A mistura escolhida para avaliar a influência desses fatores foi a Mistura 4. Na Fig. IX-3 à seguir pode ser verificada a influência desses três fatores no cálculo das frações mássicas solidificadas dessa mistura. Na Tabela IX-8 à seguir é apresentada a influência desses mesmos 3 fatores na T.P.P. calculada segundo a metodologia (d) (modelo da não-idealidade de ambas as fases segundo a teoria das soluções regulares, com as propriedades termodinâmicas dos componentes sendo fornecidas pela equação de estado de B-W-R). A convenção a ser adotada na análise da influência desses fatores será a seguinte:

Condição 1) valores calculados pelo modelo pleno conforme o desenvolvimento apresentado nesse texto.

Condição 2) segundo a situação proposta no item (a) anteriormente descrito, isto é, fazendo $a=0$ e $b=0$ na eq. (IX-3).

Condição 3) conforme a situação prevista no item (b) dessa mesma relação apresentada anteriormente, o que implica em reduzir o peso molecular da fração pesada C_{10+} da Mistura 4, de 306.6 para 297.4. Isso acarreta nas seguintes mudanças:

- o peso molecular do componente residual C_{30+} dessa mistura cairia para 494 (para $PMFP=306.6$, seu valor é de 578)

- sua fração molar na mistura aumentaria para 0.15659 (era de 0.13697, originalmente)

- suas propriedades críticas e se fator acêntrico seriam:

$$T_c = 900.14 \text{ K (925.12 K, originalmente)}$$

$$P_c = 0.84411 \text{ MPa (0.70251 MPa, ")}$$

$$\omega = 1.2039 \text{ (1.3122, ")}$$

- os valores extrapolados de seu volume e parâmetro de solubilidade na fase líquida seriam:

$$V = 435.5 \text{ cm}^3/\text{mol (451.44 cm}^3/\text{mol, originalmente)}$$

$$\mathcal{L} = 18.220 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} [18.292 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}, "]$$

Condição 4) conforme a situação apresentada no item (c) descrito nessa relação, isto é, com os parâmetros de solubilidade dos componentes na fase sólida sendo fornecidos pela eq. (IX-8).

Condições	T.P.P's Calculadas (d)
1	38.5 °C
2	44.6 °C
3	32.0 °C
4	36.6 °C

Tabela IX-8. Influência de diversas condições (2, 3 e 4 na relação) no cálculo da T.P.P. da Mistura 4 segundo a metodologia (d) (Valor Experimental = 35.5 °C)

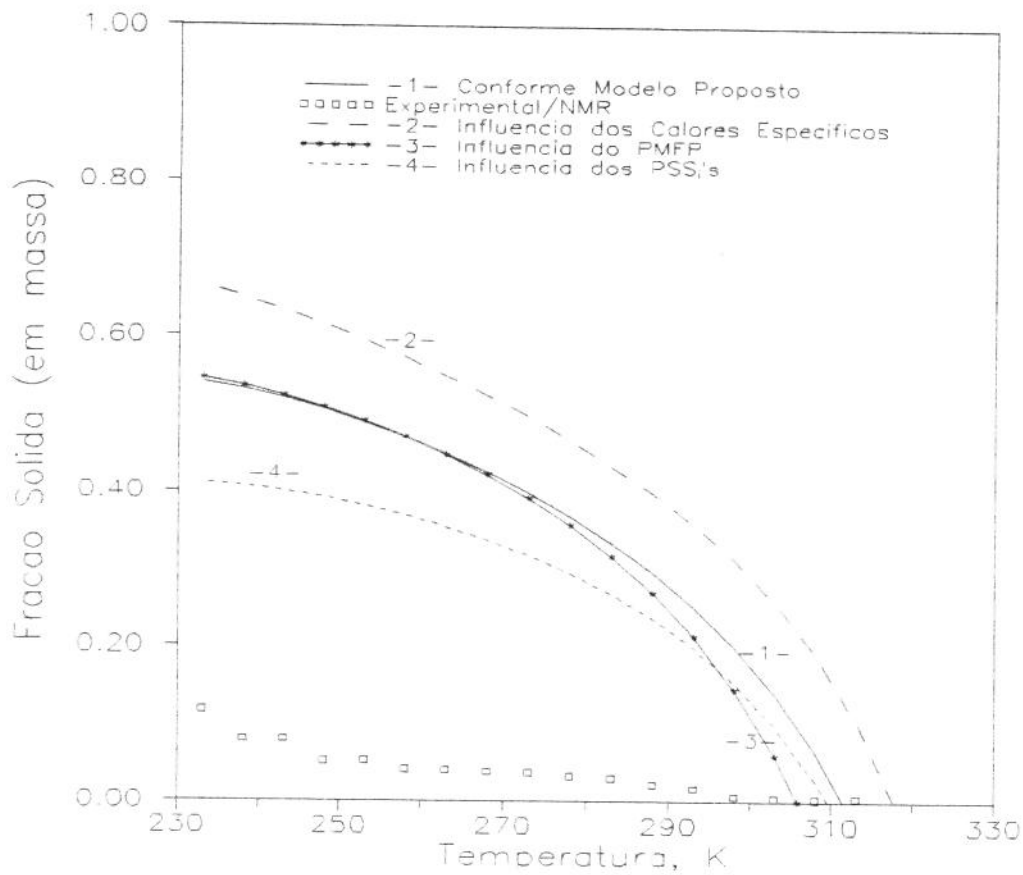


Fig. IX-3. Influência de diversas condições (2, 3 e 4 na relação) no cálculo das frações mássicas solidificadas à diversas temperaturas segundo a metodologia (a) para a Mistura 4

Da Fig. IX-3 e da Tabela (IX-8), deduzimos que:

1) A influência da característica dos componentes da mistura apresentarem uma variação em seus calores específicos na transição S-L (conforme Ref. 42) é a de reduzir tanto a T.P.P. quanto as frações solidificadas calculadas através da metodologia (a). Isso sugere que se tome muito cuidado ao se ajustar essa característica para que as frações solidificadas calculadas se aproximem mais dos dados experimentais. Sim, porque se as variações nos calores específicos dos componentes na transição S-L fossem aumentadas ainda mais, com certeza as frações sólidas calculadas se aproximariam dos valores experimentais; entretanto, a T.P.P. também seria bem reduzida nesse processo. Isso acarretaria um confronto de interesses. Um ajuste nessa propriedade às frações solidificadas experimentais, caso fosse empregado, necessitaria de cuidados relativos à variação da outra propriedade (a T.P.P.).

2) Uma vez estabelecida a composição mássica da mistura e adotados pesos para os componentes, peso molecular da fração pesada atua como se influísse apenas no cálculo das frações solidificadas na região mais próxima à T.P.P.. A propriedade mais sensível à uma variação nessa propriedade é a própria T.P.P.. Essa sensibilidade apóia a decisão de descartar as misturas nacionais no julgamento dos modelos/teorias adotada nesse trabalho. A sensibilidade das frações solidificadas parece desaparecer quando seus valores são calculados pela metodologia (d) à baixas temperaturas. Então, valor da fração solidificada tende a aumentar à mesma razão nas condições 1 e 3 apresentadas na Tabela IX-8.

3) Já no caso dos parâmetros de solubilidade dos componentes na fase sólida, a sensibilidade da T.P.P. não é muito pronunciada, conforme se pode observar na Tabela IX-8. O aumento dos referidos parâmetros, contudo, parece tender à aproximar as previsões das frações solidificadas fornecidas pelo modelo aos dados experimentais. Isso torna essa propriedade uma séria candidata à sofrer um ajuste com essa finalidade. Ainda mais que a diferença entre os parâmetros na fase sólida e líquida, conforme utilizada no presente trabalho eq. (IX-4), foi tirada de correlações empíricas citadas da literatura, onde elas foram ajustadas à uma composição das misturas estabelecida de forma diferente da que foi aqui apresentada e utilizada. Na Tabela IX-9, apresentada à seguir, podemos comparar os valores dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 4 utilizados para o cálculo das propriedades do equilíbrio S-L para essa mistura na condição 1 e na condição 4, apresentadas na Tabela IX-8 [Ref. 42].

Tabela IX-9. Comparação dos $\delta_i^{S,1}$ s utilizados nas condições 1 e 4 da Tabela IX-8 [em $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$]

Comp.	$\delta_i^{S,1}$	$\delta_i^{S,3}$
$\geq C_4$	13.606	13.606
C_5	15.590	15.590
C_6	16.634	16.634
C_7	18.528	19.643
C_8	20.391	22.212
C_9	21.842	24.287
C_{10}	22.985	25.987
C_{11}	24.028	27.534
C_{12}	25.160	29.127
C_{13}	26.309	30.699
C_{14}	27.171	31.953
C_{15}	27.958	33.105
C_{16}	28.661	34.150
C_{17}	29.082	34.891
C_{18}	30.078	36.190
C_{19}	30.685	37.083
C_{20}	31.268	37.937
C_{21}	31.814	38.742
C_{22}	32.337	39.510
C_{23}	32.837	40.246
C_{24}	33.312	40.946
C_{25}	33.764	41.624
C_{26}	34.204	42.261
C_{27}	34.629	42.885
C_{28}	35.033	42.483
C_{29}	35.420	44.055
C_{30+}	35.920	44.735

CAPÍTULO X

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclusões

No capítulo anterior foram apresentados e discutidos os resultados da modelagem termodinâmica desenvolvida no presente trabalho sobre o comportamento de fases S-L em misturas de petróleo. Esses resultados se referem, mais especificamente, ao cálculo das propriedades desse equilíbrio de fases relativo às cinco misturas de petróleo apresentadas no Cap. VIII, que foram utilizadas como exemplos. A capacidade preditiva dos modelos/teorias apresentados deve ser julgada então com base na precisão obtida nos cálculos conduzidos com a sua utilização ao tentar reproduzir os valores das propriedades do equilíbrio, conforme sua determinação experimental.

A principal conclusão que pode ser deduzida do que foi apresentado nos Caps. VII, VIII e IX anteriores do presente trabalho diz respeito justamente aos dados experimentais. Sua importância é fundamental em estudos como o presente, e vai desde o levantamento daqueles relativos às propriedades globais da mistura até os relativos às suas frações (componentes). Esses dados são utilizados tanto durante o processo de cálculo das principais propriedades do equilíbrio através da modelagem quanto como referência para a comparação aos resultados obtidos quando elas foram calculadas através do processo de modelagem.

Portanto, quanto mais precisos forem os dados experimentais obtidos para as misturas e seus componentes, maior será a correção do processo de julgamento da modelagem utilizada no cálculo das propriedades desejadas. Daí a importância de se utilizar técnicas precisas e procedimentos adequados na determinação desses dados. Por outro lado, o emprego de técnicas pouco precisas e/ou procedimentos inadequados compromete muito a qualidade desse julgamento. Além disso, muitas dúvidas podem também surgir caso o método de estimar algumas propriedades não tenha sido sequer experimental.

Pelas técnicas e procedimentos experimentais empregados no levantamento de dados no presente trabalho não terem sido aqueles que a literatura considera os mais precisos, aqueles relativos às misturas de petróleo nacionais podem ser considerados, no mínimo, duvidosos. As dúvidas com relação à esses dados dificultam um bom julgamento dos modelos/teorias apresentados e utilizados. Isso nos faz concluir então que esse julgamento será feito com maior correção se for baseado principalmente nos resultados obtidos para as misturas 4 e 5. Sim, porque, para elas, foram empregados sempre métodos experimentais na determinação de suas propriedades. E, além disso, as técnicas utilizadas foram as que a literatura cita como sendo as mais precisas. As conclusões à serem apresentadas à seguir derivam portanto da observação dos resultados obtidos pela modelagem na simulação do comportamento de fases S-L principalmente dessas duas misturas (4 e 5) [Ref. 46].

A suposição da idealidade do comportamento das frações (componente) em ambas as fases envolvidas no equilíbrio estudado parece não corresponder à realidade. As T.P.P.'s calculadas pelo modelo ideal podem apresentar desvios positivos ou negativos com relação ao comportamento real - representado pelos valor obtido experimentalmente, dependendo da composição da mistura. Isso pode ser constatado observando-se as tabelas onde são apresentados os resultados da modelagem, no capítulo anterior. Já as frações solidificadas calculadas por esse modelo tendem à apresentar um desvio cada vez mais positivo, quanto mais baixa for a temperatura investigada, abaixo da T.P.P..

Nem mesmo a idealidade apenas da fase sólida parece representar bem o comportamento de fases S-L das misturas de petróleo. Quando a não-idealidade dos componentes da fase líquida foi representada pela Teoria das Soluções Poliméricas, o desvio introduzido na T.P.P. calculada segundo o modelo ideal não conseguiu aproximar o valor fornecido por esse modelo/teoria o suficiente da T.P.P. experimental para fazer dele o mais preciso. Às vezes, dependendo da composição da mistura e da metodologia de cálculo (*b* ou *c* - vide Cap. IX), o valor calculado conseguiu se aproximar bastante do valor experimental (vide T.P.P. da Mistura 5, metodologia *c*), embora apresentando a inconsistência de incluir na composição do 1º cristal os componentes mais leves - como o C₃ e o C₄. Mas as frações solidificadas calculadas segundo esse modelo/teoria tenderam à apresentar sempre desvios positivos, mesmo quando comparadas às calculadas segundo o próprio modelo ideal, quanto mais baixa foi a temperatura investigada - não importando a metodologia (*b* ou *c*).

O modelo segundo os quais os cálculos mais se aproximaram dos valores experimentais das propriedades do equilíbrio S-L foi o da não-idealidade em ambas as fases. No cálculo da T.P.P. esse modelo foi o mais preciso, além de apresentar uma boa consistência com os resultados esperados. Para as frações solidificadas, entretanto, apesar

desse ter sido o modelo utilizado que mais se aproximou dos resultados experimentais (*NMR*), sua precisão necessita ser ainda bastante melhorada.

A Teoria das Soluções Regulares, utilizada pelo modelo mais preciso para representar a não-idealidade dos componentes em ambas as fases, pode ser considerada adequada para essa tarefa. Como suas vantagens principais podemos citar a simplicidade e a facilidade com que podem ser calculados os coeficientes de atividade dos componentes de uma mistura segundo suas hipóteses. Uma vez associada à uma metodologia consistente e precisa para estimar os volumes e os parâmetros de solubilidade dos componentes, a informação mais importante que se necessita à respeito de uma determinada mistura de petróleo é sua composição.

A equação de B-W-R, utilizada segundo os procedimentos propostos por Lee-Kesler, forneceu resultados coerentes com a metodologia aqui desenvolvida. Como as propriedades dos componentes da fase líquida são calculadas depois das misturas terem sido caracterizadas, os resultados obtidos com a utilização dessa equação foram mais consistentes do que os fornecidos por correlações empíricas - como as de Chung [eqs. (II-8) e (II-9)]. De uma forma geral, os volumes calculados com a utilização da correlação de Chung são sempre maiores que os fornecidos pela equação de B-W-R. O contrário acontece com os parâmetros de solubilidade, para os quais a correlação de Chung fornece valores menores que os obtidos com a equação de B-W-R, além de dependerem exclusivamente do peso molecular dos componentes. Isso pode ser observado nas equações citadas acima e nas tabelas do Apêndice H [Refs. 11,24].

Os valores das propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes fornecidos pelas correlações de Lee-Kesler foram consistentes com a metodologia de cálculo desenvolvida e utilizada no presente trabalho. Essas correlações se baseiam no valores médios da temperatura de ebulição e densidade (@ 60 °F/60 °F) de cada componente (fração) das misturas. A utilização das temperaturas de ebulição médias de Katz & Firoozabadi não comprometeu muito a precisão dos cálculos, pois foi utilizada também para as misturas 4 e 5. Com relação à utilização de um fator de caracterização constante para os cortes composicionais, a fim de calcular as densidades dos componentes, nada pode ser afirmado com certeza absoluta. A influência desse fator nos cálculos não pôde ser computada pela falta dessa informação (fator de caracterização) para as misturas 4 e 5. Entretanto, baseado no que pode ser observado quando se compara as densidades calculadas para as misturas nacionais com os valores fornecidos pela determinação experimental feita para as misturas 4 e 5 (vide Apêndice F), verificamos que as calculadas estão sempre em ordem crescente com o número de átomos de carbono. O mesmo não ocorre na realidade, obrigatoriamente, em todo o range de números de átomos de carbono em termos dos quais é expressa a composição de uma determinada mistura.

A hipótese analisada e fornecida na literatura consultada, de que existe uma diferença significativa entre os parâmetros de solubilidade dos componentes das misturas de petróleo quando nas fases sólida e líquida, parece corresponder às necessidades do modelo que se baseia na teoria das soluções regulares. Realmente, quando à essa diferença é atribuído um valor considerável para o cálculo das propriedades do equilíbrio entre essas fases, as propriedades calculadas parecem se aproximar mais de seus valores experimentais. Como apresentado, essa diferença foi fornecida em função de correlações ajustadas ao comportamento de misturas específicas. Por causa disso, a forma como ela foi proposta é muito generalizada para corresponder à realidade da imensa gama de misturas com composições e comportamentos diferentes que podem ocorrer na natureza. Entretanto, conforme foi apresentado no Cap. IX, a diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes nas fases sólida e líquida é uma característica que apresentaria uma boa resposta à ajustes feitos com a finalidade de melhorar a capacidade preditiva do modelo para o cálculo das frações solidificadas abaixo da T.P.P.. Como foi constatado nesse mesmo capítulo, na pouca precisão desse modelo/teoria para o cálculo dessa propriedade residiu seu ponto mais fraco. Deve-se, contudo, resistir sempre à tentação de generalizar resultados obtidos quando o ajuste tiver sido feito à propriedades de uma determinada mistura, ou a um grupo específico delas [Refs. 42,43,46].

A composição das misturas de petróleo foi expressa no presente trabalho de forma um tanto deficiente. A suposição do petróleo ser composto por frações possuindo um determinado número de átomos de carbono nos parece muito simplificada para corresponder à realidade. Para chegar à essa conclusão, basta verificarmos o comportamento das frações solidificadas com a temperatura nos gráficos apresentados nas Figs. IX-1 e IX-2. A rapidez com que as citadas curvas calculadas pelo modelo apresentado fornecem elevados valores de fração solidificada logo abaixo da T.P.P. sugere que isso ocorre também por causa da elevada concentração do componente que precipita inicialmente (residual), no processo de redução da temperatura à que uma mistura é submetida. Ocorre que, segundo cita a literatura, os primeiros componentes à precipitar são os componentes saturados (parafínicos), que não devem corresponder à totalidade do componente residual. A concentração total dessa fração não cabe então apenas aos componentes que precipitam inicialmente no processo de redução da temperatura. Para reduzir a taxa de crescimento inicial da fração solidificada nas misturas, teria que ser atribuída a esse componente que precipita inicialmente uma menor concentração. Isso poderia ser feito se distribuíssemos a concentração dos componentes pesados entre os componentes parafínicos (que apresentam uma maior tendência à precipitação inicial) e outros não-parafínicos. Essa distribuição poderia ser feita, por exemplo, se dividíssemos os

componentes com um mesmo número de átomos de carbono entre os grupos funcionais parafínico, naftênico e aromático (*composição P-N-A*) [Refs. 11,42,46].

Para utilização no cálculo das propriedades do equilíbrio das misturas nacionais, feitos através da modelagem desenvolvida no presente trabalho, foram utilizados métodos não-experimentais para estimar algumas de suas propriedades físicas e de seus componentes. Segundo foi mostrado na avaliação dos resultados, a incerteza dessas estimativas e a sensibilidade do modelo mais consistente a algumas dessas propriedades inviabilizou a utilização das misturas nacionais no julgamento dos modelos/teorias empregados no presente trabalho. Com isso, a fim de julgar adequadamente a precisão dos modelos/teorias, foram utilizadas apenas as misturas para as quais foi empreendido um considerável esforço no levantamento de dados experimentais. Portanto, conforme foi citado no início desse capítulo, a principal conclusão do presente trabalho é que o trabalho dispendido na busca de uma modelagem mais adequada para simular o comportamento de fases sólido-líquido das misturas de petróleo só se justifica se os dados utilizados no processo forem fornecidos em bases experimentais, e utilizando técnicas precisas.

Caso não sejam utilizados valores para as propriedades da mistura e seus componentes obtidos através de técnicas experimentais bem precisas, a capacidade preditiva de um determinado modelo com relação ao fenômeno da precipitação da fase sólida poderá ser modificada, restringido-se à uma descrição qualitativa. Isso, em nosso entender, tornaria insuficientes tanto sua *qualidade* quanto sua *precisão* para o seu julgamento.

Recomendações

As recomendações a serem apresentadas se baseiam nas conclusões que foram apresentadas anteriormente e em considerações derivadas de observações feitas durante a realização desse trabalho e retiradas da literatura consultada sobre o assunto.

O modelo termodinâmico recomendado para utilização é aquele que supõe ambas as fases possuírem comportamento não-ideal. Sob o ponto de vista das interações moleculares que se estabelecem entre os diferentes componentes de cada fração e entre as frações composicionais, a proximidade entre as moléculas dos componentes tende a aumentar a energia da interação que eles estabelecem entre si. Pelas fases em equilíbrio serem condensadas, a hipótese do comportamento ideal de qualquer uma delas carece de coerência [Ref. 44].

A teoria das soluções regulares pode ser considerada como adequada para a representação da não-idealidade dos componentes em ambas as fases do equilíbrio analisado. A fim de aumentar a precisão dos resultados obtidos com a utilização dessa teoria para determinadas misturas, poderá ser necessário proceder um ajuste à resultados experimentais. Tantas são as propriedades físicas dos componentes que estão envolvidas no cálculo de suas constantes de equilíbrio sólido-líquido, que é grande a possibilidade de escolha de qual será a escolhida para fazer o ajuste necessário. As propriedades que provavelmente seriam as escolhidas seriam aquelas que foram estimadas através de métodos sem nenhuma base experimental, como as correlações por exemplo. Mesmo diante da necessidade de efetuar alguns ajustes para melhorar os resultados obtidos quando de sua utilização, essa teoria também pode ser apresentada pelo presente trabalho como uma recomendação à outros que se desenvolvam no futuro.

Como nos trabalhos anteriores existentes na literatura consultada não se verificou a utilização da equação de B-W-R para o cálculo dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes na fase líquida das misturas de petróleo com a finalidade aqui proposta, e em vista dos bons resultados obtidos com a sua utilização, essa pode ser considerada como uma recomendação importante desse trabalho. A utilização de correlações revelou carecer de consistência para avaliar corretamente as citadas propriedades para os componentes de qualquer mistura que seja analisada.

Poderiam ser tentados outros conjuntos de correlações para estimar as propriedades críticas dos componentes das misturas de petróleo. Mas, para isso, os resultados obtidos ao fim de todo o processo de cálculo teriam que ser novamente comparados aos obtidos experimentalmente. Recomenda-se testar as correlações de Cavett e Twu [Refs. 13,41,53].

Devido ao fato de a temperatura de ebulição do componente residual não ter sido obtida por via experimental, para a avaliação de suas propriedades críticas, seria bom obter essas propriedades de uma maneira mais consistente. Por exemplo, poderia ser feito um ajuste à dados P-V-T relativos ao equilíbrio de fases líquido-vapor obtidos em análises de liberação diferencial ou de expansão à volume constante. Um estudo relativo à análise da sensibilidade dos resultados obtidos para uma determinada mistura às diferentes propriedades termodinâmicas utilizadas no cálculo das propriedades do equilíbrio S-L provavelmente chegaria à conclusão que as que mais influenciam nos resultados obtidos através do cálculo são as propriedades do componente-residual de uma determinada mistura. Isso porque sua concentração, em termos tanto mássicos quanto molares, é relativamente elevada nas misturas de petróleo que possuem sua composição expressa como no presente trabalho [Ref. 10].

Para as temperaturas de ebulição dos componentes (frações) das misturas de petróleo, na falta de dados experimentais - produzidos por uma análise *T.B.P.* por exemplo, os valores médios citados no trabalho de Katz & Firoozabadi podem perfeitamente ser utilizados. Eles apresentaram uma boa consistência com o modelo aqui desenvolvido. Muitas dúvidas, entretanto, existem quanto ao método de atribuir um fator de caracterização constante às frações, e calcular suas densidades à partir da correlação de Watson. Como existem métodos experimentais (análise *T.B.P.*) capazes de fornecer amostras de onde essa informação pode ser obtida com maior exatidão, esses métodos devem sempre ser escolhidos, por refletirem melhor a realidade composicional de uma determinada mistura [Refs. 2,23,40].

O método utilizado para fazer a extrapolação do comportamento dos componentes pesados enquanto líquidos através da equação de B-W-R para a obtenção de suas propriedades à temperaturas inferiores à suas temperaturas de fusão, apesar de não ter sido utilizado em nenhum dos trabalhos consultados, forneceu resultados coerentes com a modelagem aqui desenvolvida. À esse método não faltou a consistência que as correlações comumente utilizadas para a mesma finalidade parecem exibir quando são utilizadas na obtenção das propriedades dos componentes da fração C_{7+} , e por isso pode ser considerado como uma recomendação importante para futuros trabalhos.

A diferença entre os parâmetros de solubilidade nas fases sólida e líquida a ser atribuída a cada componente parece estar de acordo com o que sugere a literatura consultada, embora pensemos que a forma como é apresentada não deva ser generalizada. Essa característica deveria ser investigada mais à fundo para determinar com maior precisão como se dá o comportamento real de uma determinada mistura. Ao se obter uma lei de formação específica para cada mistura, suas propriedades poderão ser aproximadas com maior exatidão [Ref. 42].

Mesmo tendo facilitado os cálculos e simplificado o processo de obtenção dos dados necessários, devido ao menor o número de componentes em termos dos quais é estabelecida a composição de uma determinada mistura de petróleo, não aconselhamos que a composição seja expressa na forma simplificada como o foi no presente trabalho. Conforme foi apresentado no item anterior deste capítulo, é necessário distribuir os componentes de uma determinada fração entre aqueles que possuem uma maior tendência à precipitar no processo de resfriamento e os que não apresentam uma tendência tão grande. À fim de atribuir diferentes comportamentos aos componentes de uma determinada fração e, principalmente, reduzir a influência da fração (componente) residual no desenvolvimento do processo de precipitação da fase sólida à temperaturas abaixo da T.P.P., recomendamos que sejam tentadas outras formas de expressar a composição de uma fração, como por exemplo aquela que a distribui entre os componentes parafínico, naftênico e aromático (composição *P-N-A*).

Atenção especial deve ser prestada nos métodos experimentais utilizados para a determinação das propriedades tanto das misturas quanto de seus componentes. Por não ser influenciada por fatores relativos aos princípios físicos e químicos em que se baseia, a destilação *T.B.P.* parece ser a técnica a ser aconselhada, por sua precisão, para fornecer a composição mássica de uma determinada mistura de petróleo. Isso sem falar das vantagens de fornecer amostras das frações composicionais da mistura para poderem ser analisadas através de outros métodos para a determinação de outras propriedades físicas que são também importantes para o estudo do equilíbrio de fases S-L como apresentado aqui (densidades, temperaturas de ebulição e pesos moleculares). Na determinação dessas propriedades, existem técnicas capazes de fornecer resultados precisos, como a destilação *T.B.P.* para as densidades e temperaturas de ebulição e a crioscopia para os pesos moleculares. As técnicas mais precisas para a determinação dessas propriedades devem sempre ser preferidas para a obtenção de resultados mais consistentes através da modelagem termodinâmica.

Também na obtenção das propriedades do equilíbrio, que servirão como referência para a modelagem a ser desenvolvida, é importante o emprego de técnicas mais apuradas e precisas. Para a determinação das T.P.P.'s, deve-se dar preferência à utilização da Microscopia Sob Luz Polarizada, em vista de sua maior sensibilidade ao *onset* onde realmente inicia o processo de precipitação da parafina. A técnica da *NMR* deve ser investigada mais à fundo, para se julgar sua precisão na determinação das frações mássicas solidificadas à temperaturas abaixo da T.P.P. de uma determinada mistura. A recomendação que julgamos apropriada é a de se fazer uma pesquisa mais profunda à respeito, inclusive tentando identificar outras técnicas para a determinação dessa

propriedade. Com isso, poderia-se fazer uma avaliação comparativa das técnicas disponíveis, e com isso encontrar a de melhor qualidade.

Talvez fosse mais indicado utilizar métodos experimentais para obtenção de ajustes mais específicos para fornecer aos calores e temperaturas de fusão das diferentes frações composicionais de uma determinada mistura de petróleo. Essa particularização ajudaria na precisão dos resultados obtidos pela modelagem termodinâmica do comportamento de fases S-L das misturas de petróleo. Existem técnicas como a *DSC* e Microscopia que são capazes de fornecer dados bastante precisos relativos à essas propriedades para as frações com um determinado número de átomos de carbono obtidas através de uma análise *T.B.P.*

Do conhecimento que se tem, esse é o primeiro estudo desenvolvido na indústria nacional sobre o comportamento de fases sólido-líquido de misturas de petróleo que estão sujeitas à baixas temperaturas, quando à pressão atmosférica. Das recomendações feitas nesse capítulo, muitas delas são apresentadas em vista de alguns resultados originais obtidos com a realização do presente trabalho. Esperamos que, além da precisão dos resultados e a exatidão das técnicas experimentais nele empregadas, dele resultem esforços no sentido de empregar de forma consistente simular o comportamento de fases sólido-líquido das misturas de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Addison, G. E. : Paraffin Control More Cost-Effective, SPE Paper No. 13391, Proc. East. Reg. Mtg. (Oct., 1984), pp. 203-209.
- [2] - American Petroleum Institute (API) : Technical Data on Petroleum Refining, 2nd Ed. (1970), Ch. 2.
- [3] - Barker, K. M., Addison, G. E. & Cunningham, J. A. : Disadvantages of Hot Oiling for Downhole Paraffin Removal in Rod Pumping Systems, Proc. 31st Southw. Pet. Sh. Course (Mar., 1984), pp. 399-406.
- [4] - Benedict, M., Webb, G.B. & Rubin, L. C. : An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures, J. Chem. Physics, 8, 334 (1940).
- [5] - Barker, K. M. : Formation Damage Related to Hot Oiling, SPE Paper No. 16230, Proc. Prod. Op. Symp. (Mar., 1987), pp. 441-447.
- [6] - Barton, A. F. M. : Solubility Parameters, Ch. Review, v. 5, no. 6 (1975), pp. 731-753.
- [7] - Burger, E. D., Perkins, T. K. & Striegler, J. H. : Studies of Wax Deposition in the Trans-Alaska Pipeline, J. Pet. Tech. (Jun., 1981), pp. 1075-1086.
- [8] - Butler, R. M. & McLeod, D. M. : Solid-Liquid Equilibria in Wax Crystallization, The Can. J. Chem. Eng. (Apr., 1961), pp. 53-63.
- [9] - Castelo Branco, J. C. M. : Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica, Diss. Mestrado Eng. Pet., Univ. Est. Campinas - UNICAMP, (Maio, 1993).

- [10] - *Cardoso, M. A.* : Estudo do Comportamento Volumétrico e Equilíbrio de Fases de Misturas de Petróleo Parafínicas, Diss. Mestrado Eng. Pet., Univ. Est. Campinas - UNICAMP, (Dez., 1992).
- [11] - *Chung, T.-H.* : Thermodynamic Modeling for Solid Organic Precipitation, SPE Paper No. 24851, Proc. 67th Ann. Tech. Conf. Exhib. (Oct., 1992), pp. 869-878.
- [12] - *Cole, R. J. & Jessen, F. W.* : Paraffin Deposition, Oil & Gas J., v. 58, no. 39 (Sept., 1960), pp. 87-91.
- [13] - *Edmister, W. C. & Lee, B. I. Z.*: Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Gulf Publishing Company, Houston, 1984.
- [14] - *Ferris, S. W. & Cowles, H. C.* : Crystal Behavior of Paraffin Wax, Ind. Eng. Chem., v. 37, no. 11 (Nov., 1945), pp. 1054-1062.
- [15] - *Ficara, M. L., da Silva, M. S. A. J. & Tinoco, A.* : Determinação da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais em Petróleos por Calorimetria Diferencial de Varredura e por Medição do Comportamento Reológico, II Semin. Quím. Anal., CENPES/DEPIN/DEPRO/DETRAN/SEREC (MAIO, 1992).
- [16] - *Hansen, A. B., Larsen, E. Pedersen, W. B., Nielssen, A. B. & Rønningesen, H. P.* : Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry, Energy & Fuels, 1991, 5, pp. 914-923.
- [17] - *Hansen, J. H., Fredenslund, Aa. Pedersen, K.S & Rønningesen, H. P.* : A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils, AIChE J., v. 34, no. 12 (Dec., 1988), pp. 1937-1942.
- [18] - *Heino, E.-L.* : Determination of Cloud Point for Petroleum Middle Distillates by Differential Scanning Calorimetry, Thermochemica Acta, 114 (1987), pp. 125-130.
- [19] - *Hicks, G. A.* : Uniform Program Reduces Paraffin Removal Costs, Oil & Gas J. (Aug., 1990), pp. 85-90.

- [20] - *Hinram, S., Swono, A. & Mansoori, G. A.* : Application of Alkanes and Paraffin Wax as Phase Change Energy Storage Medium, Proc. 3rd Int. Symp. Ren. En. Sources (Dec., 1992), pp. 1-31.
- [21] - *Houchin, L. R. & Hudson, L. N.* : The Prediction, Evaluation and Treatment of Formation Damage Caused by Organic Deposition, SPE Paper No. 14818, Proc. 71th Symp. Form Dam. Control (Feb., 1986), pp. 83-90.
- [22] - *Hunt, E. B., Jr.* : Laboratory Study of Paraffin Deposition, J. Pet. Tech. (Nov., 1962), pp.1259-1269.
- [23] - *Katz, D. L. & Firoozabadi, A.* : Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients, J. Pet. Tech. (Nov., 1978), pp. 1649-1655.
- [24] - *Lee, B. I. & Kesler, M. G.* : A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, AIChE J., v. 31, no. 3 (May, 1975), pp.510-527.
- [25] - *Maddox, Robert N. & Erbar, John H.* : Gas Conditioning and Processing, Campbell Petroleum Series, v. 3, (1982).
- [26] - *McNaughton, J. L. & Mortimer, C. T.* : Differential Scanning Calorimetry, Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. II, 1975, 1.
- [27] - *Majeed, A., Bringedal, B. & Overa, S.* : Model Calculates Wax Deposition for North Sea Oils, Oil & Gas J. (Jun., 1990), pp. 63-69.
- [28] - *Marques, L. C. C. & Cotrim, M. L.* : Metodologia para a Detecção da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais no Petróleo, V Semin. Prod. Óleo, CENPES/DIPILOT (Abr., 1991), pp. 321-330.
- [29] - *Marques, L. C. C. & Vieira, L. C.* : A Importância da Determinação da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais no Petróleo para Prevenção da Formação de Depósitos Orgânicos - O caso de Albacora, III E.T.I.A.P. (Dez., 1991), pp. 125-136.

[30] - *Matlach, W. J. & Newberry, M. E.* : Paraffin Deposition and Rheological Evaluation of High Wax Content Altamont Crude Oils, SPE Paper No. 11851, Proc. Rocky Mount. Reg. Mtg. (May, 1983), pp. 321-328.

[31] - *Modell, M. & Reid, R. C.* : Thermodynamics and Its Applications, Prentice-Hall Inc., 2nd Ed. (1983).

[32] - *Newberry, M. E.* : Chemical Treatments for Paraffin Control in the Oilfield, Proc. 29th Southw. Pet. Sh. Course (Feb., 1982), pp. 327-338.

[33] - *Newberry, M. E.* : Crude Oil Production and Flowline Pressure Problems, SPE Paper No. 11561, Proc. Prod. Op. Symp. (1983), pp. 151-164.

[34] - *Newberry, M. E., Addison, G. E. & Barker, K. M.* : Paraffin Control in the Northern Michigan Niagaran Reef Trend, SPE Paper No. 12320, Proc. Easth. Reg. Mtg. (Nov., 1983), pp. 209-216.

[35] - *Newberry, M. E.* : Chemical Effects on Crude Oil Pipeline Pressure Problems, J. Pet. Tech. (May, 1984), pp. 779-786.

[36] - *Newberry, M. E. & Barker, K. M.* : Formation Damage Prevention Through The Control of Paraffin and Asphaltene Deposition, SPE Paper No. 13796, Proc. Prod. Op. Symp. (Mar., 1985), pp. 53-61.

[37] - *Nunes, N. V.* : Investigações Sobre o Ponto de Névoa, Região de Produção da Bahia - RPBa, Petrobrás.

[38] *Oliveira, R. C. G., Carvalho, C. H. M. & Marques, L. C. C.* : Aprimoramento da Metodologia Para a Determinação da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais de Parafinas em Petróleos Pesados por Reologia, 3^o Congr. Lat. Am. Hidrocarbonetos (Jul., 1992).

[39] - *Parks, C. F.* : Chemical Inhibitors Combat Paraffin Deposition, Oil & Gas J., v. 58, no. 4 (Apr., 1960), pp. 97-99.

- [40] - *Pedersen, K.S., Thomassen, P. & Fredenslund, Aa.* : Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons: 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 23, no. 3 (1984), pp. 163-170.
- [41] - *Pedersen, K.S., Thomassen, P. & Fredenslund, Aa.* : Properties of Oil and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Houston, 1986.
- [42] - *Pedersen K. S., Skovborg, P & Rønningesen, H. P.* : Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling, *Energy & Fuels*, 1991, 5, pp. 924-932.
- [43] - *Pedersen, W. B., Hansen, A. B., Larsen, E., Nielsen, A. B. & Rønningesen, H. P.* : Wax precipitation from North Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed N.M.R., *Energy & Fuels*, 1991, 5, pp. 908-913.
- [44] - *Prausnitz, J. M. et. al.* : Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice-Hall, Inc., 2nd Ed. (1986).
- [45] - *Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Sherwood, T. K.* : The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, Inc., New York, 2nd ed. (1987).
- [46] - *Rønningesen, H. P., Bjørndal, B., Hansen, A. B. & Pedersen, W. B.* : Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties, *Energy & Fuels* 1991, 5, pp. 895-908.
- [47] - *Twu, G. H.* : An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 16, pp. 137-150.
- [48] - *Shock, D. A., Sludbury, J. D. & Crockett, J. J.*: Studies of the Mechanism of Paraffin deposition and Its Control, *J. Pet. Tech.*, v. 7, no. 9 (1955), pp. 23-28.
- [49] - *Thomas, D. C.* : Selection of Paraffin Control Products And Its Applications, SPE Paper No. 17626, Proc. SPE Int. Mtg. Pet. Eng. (Nov. 1988), pp. 811-819.

- [50] - *van Ness, H. C. & Abbott, M. M.* : Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions, McGraw-Hill Inc. (1982).
- [51] - *Wardlaugh, L. T. & Boger, D. V.* : Measurement of the Unique Flow Properties of Waxy Crude Oils, Chem. Eng. Res. Dev., v. 65 (Jan., 1987), pp.74-83.
- [52] - *Weingarten, J. S. & Euchner, J. A.* : Methods for Prediction of Wax Pecipitation and Deposition, SPE Paper No. 15654, proc. 61st Ann. Tech. Conf. Exhib. (Jan., 1987), pp. 1-11.
- [53] - *Whitson, C. H.* : Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, Proc. Eur. Offshr. Pet. Conf. Exhib. (Oct., 1980), pp. 369-389.
- [54] - *Whitson, C. H.* : Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, SPE J. (Aug., 1983), pp. 683-694.
- [55] - *Won, K. W.* : Continuous Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Phase formation From Heavy Hydrocarbon Mixtures, Proc. AIChE Spring Nat. Mtg. (Mar., 1986), pp. 1-70.
- [56] - *Won, K. W.* : Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures, Fluid Phase Equilibria, 30 (1986), pp.265-279.
- [57] - *Won, K. W.* : Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions in Refined Hydrocarbon Mixtures, Fluid Phase Equilibria, 53 (1989), pp. 377-396.
- [58] - *Woo, G.T.* : Long-Term Control of Paraffin Deposition, SPE Paper No. 13126, Proc. 59th Ann. Tech. Conf. Exhib. (Sept., 1984), pp.1-8.

APÊNDICE A

Constantes de Equilíbrio S-L

A fim de obtermos expressões para as constantes de equilíbrio S-L de todos os componentes de uma mistura de petróleo precisaremos encontrar uma forma de expressar suas fugacidades na mistura em função das frações molares, em ambas as fases. Para isso, começamos por relacionar o potencial químico de um componente numa mistura com sua fugacidade, adotando um estado padrão (índice ⁰) para referência. Colocando a eq. (III-7) para ambos os estados de uma mesma fase:

$$\mu_i = \bar{G}_i = RT \cdot \ln \hat{f}_i + \lambda_i(T) \quad (\text{A-1})$$

$$\mu_i^0 = \bar{G}_i^0 = RT \cdot \ln \hat{f}_i^0 + \lambda_i(T) \quad (\text{A-2})$$

Subtraindo a eq. (A-2) da (A-1), obteremos então uma equação que relaciona diretamente o potencial químico com a fugacidade para um componente de uma mistura:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \bar{G}_i - \bar{G}_i^0 = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \quad (\text{A-3})$$

onde a razão $(\hat{f}_i / \hat{f}_i^0)$ foi denominada de atividade, a_i . O estado padrão (índice ⁰) deve possuir mesma temperatura, mas com pressão e composição escolhidos arbitrariamente [31]. Escolhendo como estado padrão aquele em que o componente i está puro, à mesma pressão e na mesma fase da mistura, teremos então que:

$$\hat{f}_i^0 = f_i(T, P) \quad (\text{A-4})$$

Da eq. (A-3), podemos tirar que:

$$RT \ln a_i = \bar{G}_i - G_i = \bar{G}_{mi} \quad (\text{A-5})$$

Se a mistura fosse ideal, segundo a regra de Lewis-Randall, teríamos que [31]:

$$\hat{f}_i = x_i \cdot f_i \quad (\text{A-6})$$

Levando-se os resultados das eqs. (A-4), (A-5) e (A-6) na (A-3), obtemos que:

$$\bar{G}_{mi} = \bar{G}_{mi}^{ID} = RT \ln x_i \quad (\text{A-7})$$

De onde concluímos que:

$$a_i = x_i \quad \text{ou} \quad a_i/x_i = 1 \quad \text{para as misturas ideais} \quad (\text{A-8})$$

No entanto, para a maioria das misturas, a razão a_i/x_i para um componente não é igual à unidade, e seu afastamento desse valor representaria uma medida de sua não-idealidade. Essa razão é denominada *coeficiente de atividade*, γ_i , de um componente i numa mistura. Aplicando esse conceito à uma determinada fase α , temos que:

$$\gamma_i^\alpha = \frac{a_i^\alpha}{x_i^\alpha} = \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^\alpha} \cdot \frac{1}{x_i^\alpha} \quad ; i = 1, n \quad (\text{A-9})$$

De onde concluímos que a fugacidade de um componente i numa determinada fase α pode ser obtida através de:

$$\hat{f}_i^\alpha = \gamma_i^\alpha \cdot f_i^\alpha \cdot x_i^\alpha \quad ; i = 1, n \quad (\text{A-10})$$

A fim de obter o coeficiente de atividade de um componente i numa mistura, bastaria levarmos a eq. (A-9) na (A-5) e tomarmos \bar{G}_{mi} como sendo a soma das parcelas \bar{G}_{mi}^{ID} e \bar{G}_{mi}^{Ex} [31]. O valor de uma propriedade em excesso devido à mistura corresponde à diferença entre o valor real dessa propriedade e o valor que ela possuiria se a mistura se comportasse idealmente. Assim, teríamos:

$$RT \cdot \ln a_i = RT \cdot \ln(\gamma_i x_i) = \bar{G}_{mi} = \bar{G}_{mi}^{ID} + \bar{G}_{mi}^{Ex} \quad (\text{A-11})$$

Levando agora a eq. (A-7) na (A-11), teremos:

$$RT \cdot \ln \gamma_i + RT \cdot \ln x_i = \bar{G}_{mi}^{Ex} + RT \cdot \ln x_i \quad (\text{A-12})$$

$$\therefore RT \cdot \ln \gamma_i = \bar{G}_{mi}^{Ex} = \left(\frac{\partial \bar{G}_{mi}^{Ex}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j [j]}$$

Quando o resultado da eq. (A-10) é levado no critério para o equilíbrio S-L numa mistura expresso em termos das fugacidades de seus componentes [eq. (III-9)], temos que:

$$\gamma_i^S \cdot f_i^S \cdot x_i^S = \gamma_i^L \cdot f_i^L \cdot x_i^L \quad ; i = 1, n \quad (\text{A-13})$$

Segundo a Termodinâmica [31], a fugacidade de um composto à uma pressão P qualquer numa determinada fase α é fornecida pela expressão:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\theta\alpha} \cdot \exp \left\{ \int_0^P \frac{V_i^{\alpha}}{RT} \cdot dP \right\} \quad (\text{A-14})$$

onde $f_i^{\theta\alpha}$ é a fugacidade desse composto à pressão nula.

Aplicando a eq. (A-14) na (A-13) e desenvolvendo, podemos chegar à um resultado semelhante ao apresentado na eq. (III-24), agora expresso diretamente em termos das constantes de equilíbrio S-L:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \left(\frac{f_i^{\theta L}}{f_i^{\theta S}} \right) \cdot \exp \left\{ \int_0^P \frac{\Delta V_i}{RT} dP \right\} \quad (\text{A-15})$$

A razão $(f_i^{\theta L} / f_i^{\theta S})$ pode ser calculada através da variação da energia de Gibbs na transição S-L [42,44,55]:

$$\Delta G_i^{SL} = \Delta G_i^L - \Delta G_i^S = (G_i^L - G_i^{\theta L}) - (G_i^S - G_i^{\theta S}) \quad (\text{A-16})$$

Tomando a definição da fugacidade de um componente numa mistura e adotando o mesmo estado de referência (índice θ) para as fases líquida e sólida, ficamos com:

$$\Delta G_i^{SL} = G_i^L - G_i^S = RT \cdot \ln f_i^L + \lambda_i(T) - [RT \cdot \ln f_i^S + \lambda_i(T)] \quad (\text{A-17})$$

$$\therefore \Delta G_i^{SL} = RT \cdot \ln \frac{f_i^L}{f_i^S} \quad (\text{A-18})$$

Utilizando a eq. (A-14), substituindo para um componente em ambas as fases na eq. (A-18) e desenvolvendo, obteremos no final:

$$\Delta G_i^{SL} = RT \cdot \ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} + RT \cdot \ln \left[\exp \left(\int_0^P \frac{\Delta V_i}{RT} dP \right) \right] \quad (\text{A-19})$$

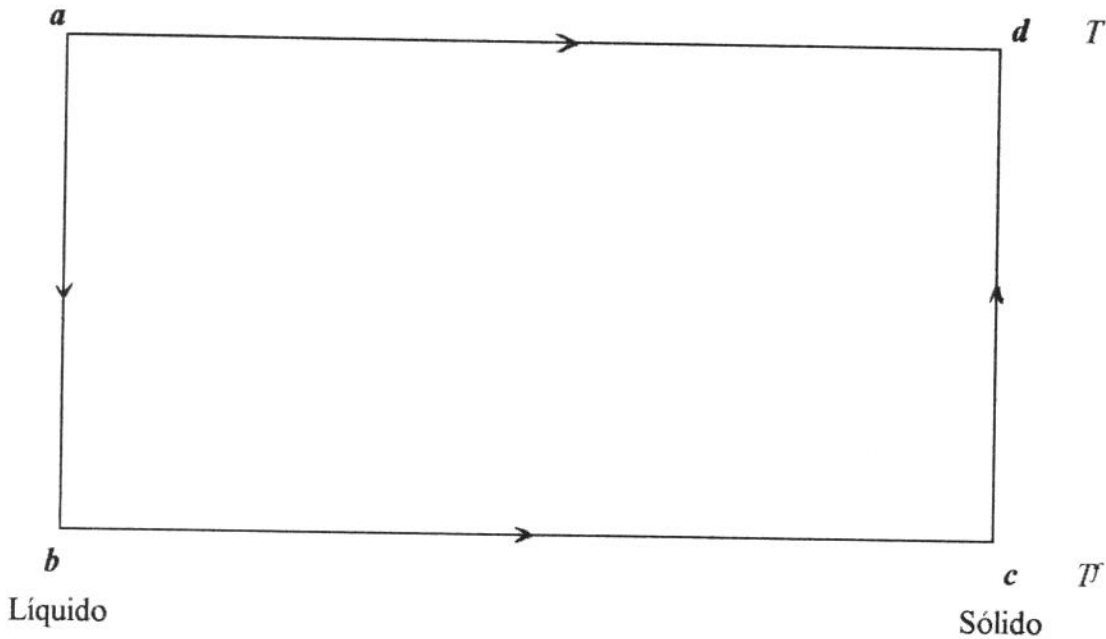
observações experimentais mostraram que a solidificação de uma n-parafina está associada à uma redução de aproximadamente 10% em seu volume [42]. Como a parafina que precipita de uma mistura de petróleo é provavelmente menos cristalina do que a de uma n-parafina pura, a contração associada à transição líquido-sólido nessas misturas provavelmente não excederá esses 10%. À pressões de moderadas a reduzidas, diferenças dessa ordem no volume terão pouca influência no equilíbrio sólido-líquido porque o termo exponencial será próximo à unidade. Por essas razões, as diferenças entre os volumes nas transições entre os estados sólido e líquido em misturas de petróleo têm sido desprezadas nos trabalhos desenvolvidos até hoje. Assim, assumindo que $\Delta V_i = 0$ na eq. (A-19), ficamos com:

$$\Delta G_i^{SL} = RT \cdot \ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} \quad (\text{A-20})$$

Essas fugacidades num estado padrão e à pressão zero nas fases líquida e sólida podem ser relacionadas, e essa relação pode ser calculada pela variação da energia de Gibbs na transição de um estado ao outro. Considerando um componente i no estado líquido (posição a no fluxograma fornecido abaixo) e no estado sólido (posição d), à temperatura T e à pressão P , temos que:

$$\Delta G_{ad} = RT \cdot \ln \frac{f_i^{0S}}{f_i^{0L}} \quad (\text{A-21})$$

A variação da energia de Gibbs nesse processo, ΔG_{ad} , é a soma do ΔG nos três passos apresentados no diagrama à seguir:



$$\begin{aligned} \Delta G_{ad} &= \Delta G_{ab} + \Delta G_{bc} + \Delta G_{cd} = \Delta H_{ad} - T \cdot \Delta S_{ad} \\ &= (\Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{cd}) - T \cdot (\Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{cd}) \end{aligned} \quad (\text{A-22})$$

A mudança de estado de a até b representa o resfriamento do líquido, da temperatura T até T^f , onde o componente i se funde (ou solidifica); a mudança entre os estados b e c representa o processo de fusão (ou solidificação); e a entre os estados c e d o aquecimento do sólido, de T^f a T .

Agora, como:

$$\begin{aligned} \Delta H_{ab} &= \int_T^{T^f} C_p^L \cdot dT & \Delta S_{ab} &= \int_T^{T^f} \frac{C_p^L}{T} \cdot dT \\ + & & + & \\ \Delta H_{bc} &= -\Delta H^f & \text{e} \quad \Delta S_{bc} &= -\frac{\Delta H^f}{T} \\ + & & + & \\ \Delta H_{cd} &= \int_{T^f}^T C_p^S \cdot dT & \Delta S_{cd} &= \int_{T^f}^T \frac{C_p^S}{T} \cdot dT \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

$$\Delta H_{ad} = -\Delta H^f + \int_T^{T^f} (C_p^L - C_p^S) \cdot dT \quad (\text{A-24})$$

e

$$\Delta S_{ad} = -\frac{\Delta H^f}{T^f} + \int_{T^f}^T \frac{Cp^L - Cp^S}{T} \cdot dT \quad (\text{A-25})$$

Fazendo $\Delta Cp = Cp^L - Cp^S$ poderemos analisar agora duas hipóteses que vêm sendo apresentadas na literatura:

A) Supondo que $\Delta Cp =$ variação da capacidade calorífica não dependa da temperatura, teremos então que:

$$\Delta G_{ad} = -\Delta H^f \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) + \Delta Cp \left(T^f - T - T \cdot \ln \frac{T^f}{T} \right) \quad (\text{A-26})$$

Substituindo a eq. (A-21) na (A-26), obtemos:

$$\ln \frac{f_i^{oS}}{f_i^{oL}} = \frac{\Delta H^f}{RT} \left(\frac{T}{T^f} - 1 \right) + \frac{\Delta Cp}{R} \left(\frac{T^f}{T} - 1 - \ln \frac{T^f}{T} \right) \quad (\text{A-27})$$

A eq. (A-27) indica que a fugacidade de um componente no estado padrão da fase sólida, f_i^{oS} , é maior do que a do líquido, f_i^{oL} , na temperatura $T > T_i^f$. Daí, espera-se que a fase líquida seja mais rica nesse componente do que a sólida. Convencionalmente, qualquer componente cuja temperatura de fusão seja menor que a do sistema é considerado um líquido, e sua existência na fase sólida é ignorada. Da eq. (A-27), podemos finalmente obter uma expressão para a razão (f_i^{oL} / f_i^{oS}) procurada, que será:

$$\ln \frac{f_i^{oL}}{f_i^{oS}} = \frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) + \frac{\Delta Cp_i}{R} \left(1 - \frac{T^f}{T} + \ln \frac{T^f}{T} \right) \quad (\text{A-28})$$

de onde tiramos que:

de onde tiramos que:

$$\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} = \exp \left[\frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (\text{A-29})$$

Supondo agora que nas transições entre os estados sólido e líquido possamos adotar que $\Delta C_{p_i} = 0$, a eq. (A-29) poderá ser reescrita na forma:

$$\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (\text{A-30})$$

B) Supondo agora que os ΔC_{p_i} 's sejam uma função linear da temperatura e proporcionais ao peso molecular, teremos que:

$$\Delta C_{p_i} = a \cdot PM_i + b \cdot PM_i \cdot T \quad (\text{A-31})$$

onde a e b são constantes e independem da temperatura. Segundo a literatura [42], os valores obtidos para essas constantes em ajustes à resultados experimentais do equilíbrio S-L de diversas n-parafinas analisadas foram, respectivamente, $0.3033 \text{ cal}/(\text{g.K})$ e $-4.635 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{g.K}^2)$.

Levando a eq.(A-31) na eq. (A-29) e desenvolvendo, obteremos:

$$\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} = \exp \left[\frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{a \cdot PM_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{b \cdot PM_i}{2R} \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} + T - 2T_i^f \right) \right] \quad (\text{A-32})$$

que é a expressão da razão das fugacidades no estado padrão das fases líquida e sólida para um determinado componente i que apresente uma variação no calor específico nessa transição que pode ser fornecida pela eq. (A-29).

Levando a eq. (A-32) na (A-20) e o resultado na (A-15), obteremos a expressão das constantes de equilíbrio S-L para os componentes de uma mistura de petróleo:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{a \cdot PM_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{b \cdot PM_i}{2R} (T_i^{f^2} + T - 2T_i^f) \right\}$$

; $i = 1, n$ (A-33)

APÊNDICE B

Método de Rachford-Rice

O cálculo da separação de fases S-L à uma determinada condição (T,P) pode ser feito encontrando-se um valor de S ($0 < S < 1$) que satisfaça qualquer uma das equações (III-23) ou (III-24), uma vez conhecidos os conjuntos $\{z_i\} \equiv (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)$ e $\{K_i^{SL}\} \equiv (K_1^{SL}, K_2^{SL}, K_3^{SL}, \dots, K_n^{SL})$. Essas equações, entretanto, possuem o inconveniente de serem extremamente não-lineares em S , além de possuírem extremos no intervalo de soluções investigado.

Rachford & Rice (1962) propuseram um método que define uma nova função, $F(S)$, e produz uma nova equação [50]:

$$F(S) = F_1(S) - F_2(S) = \sum_i^n \frac{z_i \cdot (K_i^{SL} - 1)}{1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S} = 0 \quad (\text{B-1})$$

onde $F_1(S)$ e $F_2(S)$ são as funções apresentadas nas eqs. (III-23) e (III-24), respectivamente.

Essa nova equação possui a característica de ser mais bem-comportada do que as funções F_1 ou F_2 . Por exemplo, ela é "monotônica" em S , pois sua derivada é sempre negativa:

$$(dF/dS) = - \sum_i^n \frac{z_i \cdot (K_i^{SL} - 1)^2}{[1 + (K_i^{SL} - 1) \cdot S]^2} \quad (\text{B-2})$$

Essas equações (B-1) e (B-2) são particularmente apropriadas para a aplicação do método de Newton (veja Apêndice C) no cálculo dessa separação de fases. Num processo de resfriamento - à P_{atm} - à que uma mistura seja submetida, é importante conhecer também o ponto em que começa a acontecer a separação entre as fases sólida e líquida. Para a identificação das condições-limite para a separação das fases sólida e líquida, o método de Rachford-Rice sugere a investigação dos valores da função $F(S)$ nos extremos; isto é, quando $S=0$ e $S=1$. Quando estivéssemos na condição de saturação da fase líquida, teríamos que [50]:

$$F(0) = 0 \quad \text{e} \quad F(1) < 0 \quad (\text{B-3})$$

Para essa condição especial, um procedimento de cálculo como o apresentado acima pode ser mais trabalhoso. É possível, entretanto, apresentar um critério simplificado que possa se aplicado para a identificação dessa condição em particular.

Na temperatura de precipitação da parafina (T.P.P.), haverá a formação do primeiro cristal na massa líquida, correspondendo à uma massa desprezível perante a mistura total. Além disso, podemos dizer que a composição da fase líquida, inicialmente a única existente no processo de resfriamento, não sofrerá variação perceptível em termos práticos. Colocando essas duas assertivas em termos de equações, terenos que:

$$S = 0 \quad (\text{B-4})$$

e

$$x_i^L = z_i \quad ; i = 1, n \quad (\text{B-5})$$

Levando a primeira conclusão [eq. (B-4)] na eq. (B-1), obteremos que, na T.P.P:

$$\sum_i^n z_i \cdot (K_i^{SL} - 1) = \sum_i^n z_i \cdot K_i^{SL} - \sum_i^n z_i = 0 \quad (\text{B-6})$$

mas como $\sum_i^n z_i = 1$, ficamos com:

$$\sum_i^n z_i \cdot K_i^{SL} = 1 \quad (\text{B-7})$$

Utilizando agora a segunda conclusão [eq. (B-5)], além da equação que define as constantes de equilíbrio S-L [eq. (III-18)], teremos [8]:

$$\sum_i^n x_i^L \cdot K_i^{SL} = \sum_i^n x_i^S = 1 \quad (\text{B-8})$$

Como a derivada de $F(S)$ [eq. (B-2)] em relação a S é sempre negativa - ela é monotônica em S , teremos que, para estabelecer os princípios relativos ao ponto de saturação da fase líquida resfriada, bastará que essa condição seja satisfeita para representar as condições apresentadas na eq. (B-3).

Na Figura B-1 são apresentadas as curvas de $F(S)$ x S nos casos de interesse para o presente trabalho, que são resumidos na Tabela B-1.

Tabela B-1. Características da função

$$F(S) = \sum_r \frac{z_r (K_r^{Sz} - 1)}{1 + (K_r^{Sz} - 1) \cdot S}$$

interessantes para o presente trabalho

Caso	Estado Físico	$F(0)$	$F(1)$
-1-	Duas Fases (sólido + líquido)	> 0	< 0
-2-	Líquido Saturado (T.P.P.)	$= 0$	< 0
-3-	Líquido Aquecido (apenas líquido)	< 0	< 0

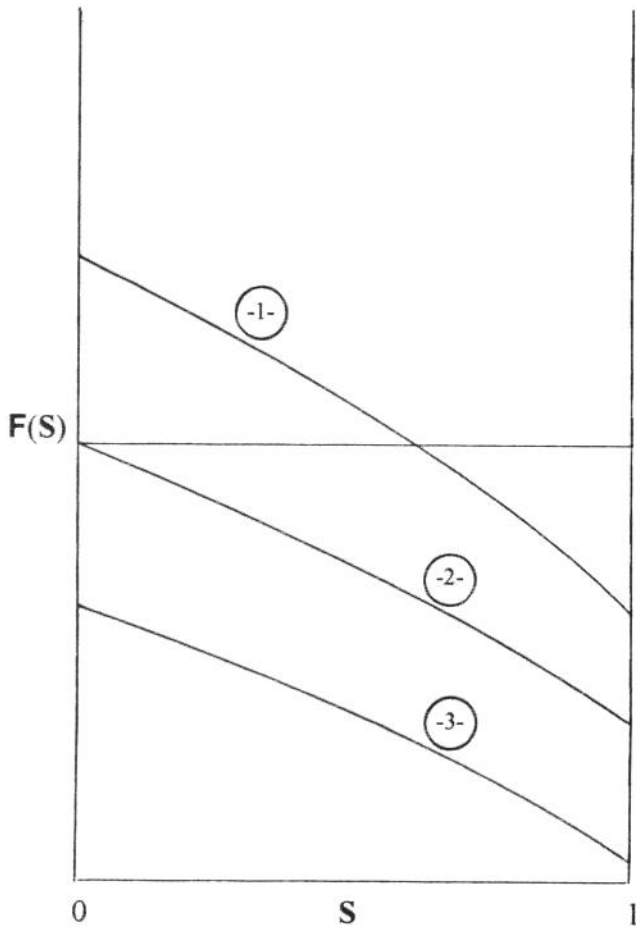


Figura B-1. Gráficos de

$$F(S) = \sum_r \frac{z_r (K_r^{Sz} - 1)}{1 + (K_r^{Sz} - 1) \cdot S}$$

APÊNDICE C

Método de Newton

Muitos dos problemas em Termodinâmica necessitam ser resolvidos por técnicas numéricas em computador. Nesses casos, frequentemente é necessário produzir uma sequência de iterações que convirja rapidamente à um limite, que é a solução de uma determinada equação. O método de Newton é uma das técnicas empregadas na descoberta da raiz $X = X_r$ da equação algébrica:

$$Y(x) = 0 \tag{C-1}$$

A base desse método é apresentada na Figura C-1 abaixo, num esboço da variação de Y com X numa região próxima ao ponto em que $Y(X) = 0$.

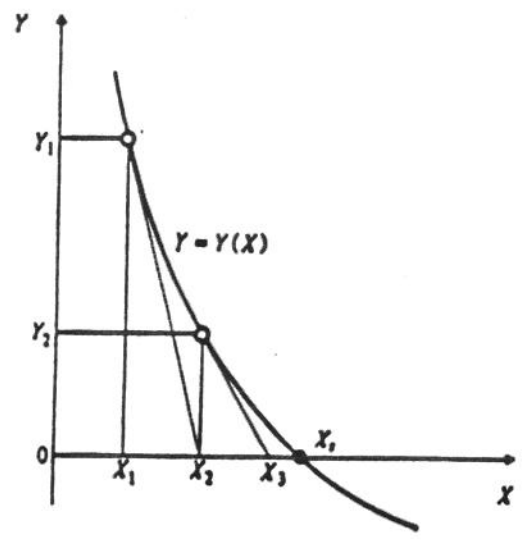


Figura C-1. Ilustração gráfica do Método de Newton para encontrar a solução X_r da equação $Y(X) = 0$.

Seja $X = X_1$ uma estimativa inicial da solução para a solução da eq. (C-1). Construindo-se um gráfico como o da Fig. C-1, podemos identificar o valor de Y correspondente - $Y_1 = Y(X_1)$. Desenhando uma tangente à curva nesse ponto (X_1, Y_1) , podemos determinar uma segunda estimativa da solução $X = X_2$, em sua interseção com o eixo dos X , X_2 . O valor de X_2 pode ser facilmente encontrado se verificarmos que o coeficiente angular da tangente equivale ao valor da primeira derivada de Y com relação à X naquele ponto., Assim, no ponto (X_1, Y_1) , podemos escrever que:

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)_1 = \frac{0 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (C-2)$$

de onde tiramos que:

$$X_2 = X_1 - \frac{Y_1}{\left(\frac{dY}{dX}\right)_1} \quad (C-3)$$

Aplicando-se mais uma vez esse mesmo procedimento, podemos obter uma terceira estimativa, X_3 , para a solução $X = X_3$. Assim, no ponto (X_2, Y_2) , podemos escrever:

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)_2 = \frac{0 - Y_2}{X_3 - X_2} \quad (C-4)$$

de onde:

$$X_3 = X_2 - \frac{Y_2}{\left(\frac{dY}{dX}\right)_2} \quad (C-5)$$

Podemos aplicar esse procedimento repetidas vezes e deduzir, por indução, que sua generalização pode ser representada por:

$$X_{j+1} = X_j - \frac{Y_j}{\left(\frac{dY}{dX}\right)_j} \quad (C-6)$$

A eq. (C-6) é a representação matemática do método de Newton. Fornecida uma determinada estimativa inicial X_j da solução para uma equação como a eq. (C-1), ele fornece uma base racional para se obter uma melhor estimativa X_{j+1} , da solução para essa equação. O método sugere a aplicação de seu procedimento até que o valor de Y se aproxime de zero dentro de uma tolerância especificada. Ele supõe que exista uma expressão analítica para Y em função de X ; a derivada ao lado direito da eq. (C-6) pode ser avaliada analiticamente ou aproximada numericamente, como uma razão de diferenças finitas. Em Termodinâmica, (dY/dX) é freqüentemente fornecida por uma expressão simples, o que torna seu tratamento analítico imediato.

A maior virtude do método de Newton é sua convergência "quadrática" - ou seja, bem rápida; sua maior desvantagem provém da presença da derivada no denominador da eq. (C-6). Num extremo ou ponto de inflexão horizontal em Y , $(dY/dX) = 0$, e o lado direito da eq. (C-6) se torna infinito ou indeterminado. Os casos que necessitam da travessia desses pontos devem ser especialmente considerados, ou então empregar outro método iterativo. Por sorte, muitos dos problemas termodinâmicos envolvem funções $Y(X)$ que são monotônicas em X ; para esses casos, o método de Newton geralmente é apropriado.

APÊNDICE D

Equação de Estado de Benedict-Webb-Rubin

Segundo o trabalho desenvolvido por Lee-Kesler [24], em 1975, a representação do fator de compressibilidade como apresentada no Cap. II, demonstrou-se inadequada em várias ocasiões. Isso ocorria quando os cálculos eram feitos:

- a. próximos às regiões críticas das substâncias.
- b. para líquidos quando sujeitos à baixas temperaturas.
- c. na interface entre as correlações originais empregadas e suas extensões à lei dos estados correspondentes.
- d. para misturas muito leves e facilmente evaporáveis, particularmente aquelas contendo elevadas concentrações de componentes leves e componentes pesados.

Essa dificuldade se relacionava com a definição das propriedades pseudo-críticas das misturas.

No presente trabalho, será utilizada a forma que foi inicialmente introduzida por Lee-Kesler [24]:

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot \frac{(Z^{(r)} - Z^{(0)})}{\omega^{(r)}} \quad (\text{D-1})$$

Comparando com a eq. (II-11), podemos ver que essa é uma outra forma de expressar o termo $Z^{(1)}$ da eq. (II-11) como sendo equivalente à $(Z^{(r)} - Z^{(0)}) / \omega^{(r)}$. Essa expressão é bem conveniente porque, como será mostrado à seguir, $Z^{(r)}$ e $Z^{(0)}$ são obtidos a partir da mesma equação, porém com constantes diferentes.

Método para a obtenção dos volumes na fase líquida - Os fatores de compressibilidade do fluido simples, $Z^{(0)}$, e do fluido de referência, $Z^{(r)}$, foram representados pela equação de B-W-R, em sua forma reduzida:

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) e^{-\gamma/V_r^2} \quad (\text{D-2})$$

onde

Z é o fator de compressibilidade

P_r, V_r, T_r são as propriedades reduzidas, definidas pelas eqs. (II-8), (II-9) e

(II-10)

c_4, β, γ são constantes adimensionais da equação B-W-R

B, C, D são funções da temperatura reduzida, fornecidas por:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (\text{D-3})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (\text{D-4})$$

e

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{D-5})$$

onde as constantes utilizadas ($b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, \beta$ e γ) são apresentadas na Tabela D-1 [24].

Para calcular o valor de Z para o fluido de interesse, à uma determinada condição (T, P), procedemos da seguinte forma:

- 1) Calculam-se os valores de T_r e P_r , utilizando-se as eqs. (II-8) e (II-9), à partir das propriedades críticas da substância (fluido).
- 2) Com as constantes para o fluido simples (Tabela D-1), resolve-se a eq. (D-2) para V_r . Deve-se observar que esse valor não é o valor correto do volume reduzido para o fluido de interesse; é definido pela eq. (II-10), com $V =$ volume de um fluido simples.

- 3) Utilizando o valor de V_r obtido no item anterior para a eq. (D-2), tiramos o valor de $Z^{(0)}$ - para o fluido simples, à partir dos valores de T_r e P_r .
- 4) Empregando agora as constantes para o fluido de referência, contidas na Tabela D-1, procedemos da mesma forma para determinar o volume do fluido de referência. Os valores de T_r e P_r utilizados são os mesmos do item anterior. Com isso, podemos determinar o valor de $Z^{(r)}$ a partir de V_r obtido resolvendo-se a eq. (D-2).
- 5) Com os valores de $Z^{(0)}$ e $Z^{(r)}$ assim obtidos,, podemos calcular o valor de Z , utilizando o fator acêntrico real do fluido e seu valor para o fluido de referência, fornecido logo após a Tabela D-1.

Tabela D-1. Constantes para a equação B-W-R modificada em sua forma reduzida

Constante	Fluido Simples	Fluido de Referência
b_1	0.1181193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186954	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.0740336
$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
β	0.65392	1.226
γ	0.060167	0.03754

e, além disso, $\omega^{(r)} = 0.3978$ na eq.(D-1).

Com o valor de Z assim obtido, poderemos calcular agora o valor do volume do fluido na fase líquida a partir de:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (D-6)$$

Obs. O que assegura que esse volume corresponde ao da fase líquida do fluido é o fato do valor obtido corresponder à menor raiz da eq. (D-2), tanto para o fluido simples quanto para o fluido de referência.

Método para a obtenção do parâmetro de solubilidade - Para o parâmetro de solubilidade de uma determinada substância, é utilizada sua definição, segundo Hildebrand [44]:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{1/2} \quad (D-7)$$

A partir dessa definição, vemos que além do volume molar na fase líquida - cuja forma de obtenção foi vista anteriormente, é necessária a determinação da energia de vaporização até o estado de um gás ideal da substância em questão.

Para o cálculo dessa energia de vaporização, empregaremos a definição das funções de partida na Termodinâmica [31]. Em Termodinâmica, uma função de partida é definida como a diferença entre os valores de uma determinada propriedade num estado qualquer, definido por suas condições (T, V) ou (T, P) , e o estado de um gás ideal à mesma temperatura. Para o cômputo da energia de vaporização, temos que os estados inicial e final correspondem, respectivamente, à um estado real - com condições definidas por (T, V) , e o estado de um gás ideal à mesma temperatura. O volume que essa substância ocupa nesse estado, V^0 , é determinado à partir da utilização da equação dos gases ideais para as condições de pressão e temperatura reais:

$$V^0 = \frac{RT}{P} \quad (D-8)$$

A função de partida da energia está relacionada à energia de vaporização pela relação [31,44]:

$$\Delta u^v = U^{GI} - U^L = -(U^L - U^{GI}) = -[U(T, V) - U^0(T, V^0)] \quad (D-9)$$

Como as funções de partida preservam entre si as mesmas relações estabelecidas pela Termodinâmica [31], temos que, se:

$$\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S \quad (D-10)$$

então:

$$U(T, V) - U^0(T, V^0) = [A(T, V) - A^0(T, V^0)] + T \cdot [S(T, V) - S^0(T, V^0)] \quad (D-11)$$

Da Termodinâmica, é conhecida uma expressão que permite o cálculo da função de partida da energia de Helmholtz a partir de uma equação explícita em termos da pressão, em função de V e T , como uma equação de estado [31]:

$$A(T, V) - A^0(T, V^0) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV + RT \cdot \ln \frac{V^0}{V} \quad (D-12)$$

Além disso, sabemos que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (D-13)$$

Derivando a eq. (D-12) com relação à T - mantendo V constante, obteremos para a função de partida da entropia a seguinte expressão:

$$S(T, V) - S^0(T, V^0) = \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - R \ln \frac{V^0}{V} \quad (D-14)$$

Portanto, levando essas duas expressões [(D-12) e (D-13)] na eq. (D-11), podemos tirar que a energia de vaporização - a partir da eq. (D-9), pode ser expressa por [9]:

$$\Delta u^v = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV + T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad (D-15)$$

Para utilizar a equação de B-W-R modificada em sua forma reduzida, necessitamos colocar a eq. (D-15) também em sua forma reduzida. Isso pode ser feito se substituirmos as variáveis P , V e T pelas suas definições quando reduzidas - expressas pelas eqs. (II-8), (II-9) e (II-10). Fazendo-se também as transformações nos limites de integração da eq. (D-15), temos que a energia de vaporização - expressa em termos das variáveis P - V - T reduzidas, seria fornecida por [9]:

$$\Delta u^v = -RT_c \cdot \int_{\infty}^{V_r} \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) dV_r + T_r \cdot \frac{\partial}{\partial T_r} \int_{\infty}^{V_r} \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) dV_r \quad (D-16)$$

Substituindo numa das integrais da eq. (D-16) a expressão da equação de B-W-R em sua forma reduzida e resolvendo-se, podemos obter:

$$\int_{\infty}^{V_r} \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) dV_r = T_r \left\{ -\frac{B}{V_r} - \frac{C}{2V_r^2} - \frac{D}{5V_r^5} + \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[-\beta - 1 + \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) e^{-\gamma/V_r^2} \right] \right\} \quad (D-17)$$

Aplicando o resultado da eq. (D-17) nas integrais de definição de Δu^v [eq. (D-16)] e derivando com relação à T_r , obteremos, após simplificações [9]:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = T_r \cdot \left\{ -\frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{V_r T_r} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (D-18)$$

onde

$$E = \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) e^{-\gamma/V_r^2} \right] \quad (D-19)$$

O valor da função:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = -\frac{(U - U^0)}{RT_c} \quad (D-20)$$

será determinado através de um procedimento análogo ao que foi utilizado no cálculo do fator de compressibilidade para o fluido de interesse através do qual serão calculados os valores de $[(U - U^0)/RT_c]^{(0)}$ e $[(U - U^0)/RT_c]^{(r)}$:

- 1) Com os valores de $Z^{(0)}$, $V_r^{(0)}$, T_r e P_r das constantes para o fluido simples, é calculado o valor de $[(U - U^0)/RT_c]^{(0)}$, que pode ser calculado a partir de uma expressão obtida das eqs. (D-18), (D-19) e (D-20).
- 2) Com os valores de $Z^{(r)}$, $V_r^{(r)}$, T_r e P_r das constantes para o fluido de referência, da mesma forma como no item anterior, é calculado o valor de $[(U - U^0)/RT_c]^{(r)}$.
- 3) Com os valores de $[(U - U^0)/RT_c]^{(0)}$ e $[(U - U^0)/RT_c]^{(r)}$ assim obtidos, é calculado o valor de $[(U - U^0)/RT_c]$ para o fluido de interesse, a partir de uma expressão análoga à eq. (D-1):

$$\frac{(U - U^0)}{RT_c} = \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left\{ \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(r)} - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(0)} \right\} \quad (D-21)$$

4) Com o valor de $[(U-U^0)/RT_c]$ para o fluido de interesse calculado, o valor de Φu^v pode ser obtido a partir de:

$$\Delta u^v = - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right] \cdot RT_c \quad (D-22)$$

Para efetuar o cálculo do volume e do parâmetro de solubilidade na fase líquida dos hidrocarbonetos contidos numa mistura de petróleo, será necessário o conhecimento tanto de suas propriedades críticas (T_c e P_c) quanto de seus fatores acêntricos (ω). As propriedades em questão poderão ser então determinadas através dos procedimentos apresentados nesse Apêndice.

O método empregado para a solução numérica da eq. (D-2) e determinação dos volumes reduzidos para os fluidos simples e de referência, foi descrito no APÊNDICE C - Método de Newton. Partindo-se de estimativas iniciais para V_r (10^{-8}), fez-se o cálculo iterativo para atingir logo a primeira raiz da equação - a mais próxima de zero, e portanto, a menor. O cálculo convergiu sempre rapidamente para os valores a serem utilizados na determinação dos fatores de compressibilidade dos fluidos simples e de referência. O valor dos volumes reais pôde então ser obtido através da eq. (D-6).

APÊNDICE E

Análises Experimentais

Nesse Apêndice são apresentados os resultados experimentais das análises realizadas nas misturas de petróleo nacionais analisadas no Cenpes^(*) para o cômputo das propriedades relativas ao equilíbrio que se estabelece nas misturas entre as fases sólida e líquida, quando elas são submetidas à processos de resfriamento. Nesses processos de resfriamento à que as misturas são submetidas para a análise, à uma determinada temperatura - a T.P.P. de cada uma, começam a surgir na fase líquida os cristais da fase sólida dessas misturas, a parafina.

Na determinação experimental dessa temperatura, podem ser utilizados os métodos da Viscosimetria, da Calorimetria de Varredura Diferencial (*DSC*) e da Microscopia Sob Luz Polarizada. Todos esses métodos foram apresentados no Cap. VII desse trabalho, mas sua utilização se deu de forma diferente para as misturas nacionais e para as que foram tiradas da literatura. À começar pelos métodos de determinação das propriedades do equilíbrio disponíveis para serem utilizadas em cada mistura. Para as misturas nacionais, as análises só puderam ser realizadas segundo os dois primeiros métodos apresentados acima. A Microscopia Sob Luz Polarizada, segundo a literatura [46] o mais sensível e preciso dos três citados, não estava disponível para ser utilizado quando dos levantamentos experimentais realizados para o presente trabalho.

Mesmo assim, as análises realizadas segundo os métodos da Viscosimetria e da *DSC* foram realizadas segundo procedimentos ligeiramente diferentes para os dois tipos de misturas aqui abordados. A diferença fundamental referente ao método da Viscosimetria é que o procedimento segundo o qual as T.P.P's da misturas 4 e 5 foram determinadas diz que a T.P.P. segundo esse método seria a primeira temperatura cuja viscosidade caísse fora da curva da viscosidade cinemática *versus* temperatura prevista pela Lei de Newton. Segundo os procedimentos utilizados no Cenpes - derivados do método padronizado *ASTM D97-87*, essa temperatura corresponderia àquela em que as retas - num gráfico $\ln \mu \times T$, que representam as tendências de comportamento da viscosidade com a temperatura 5°C antes e 5°C depois da T.P.P., se cruzassem. O procedimento apresentado na literatura [46] fornece sempre valores um pouco maiores, visto estar baseado na identificação do primeiro ponto

(*) - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, da Petrobrás

da referida curva que cai fora do comportamento previsto pela Lei de Newton. O método da *ASTM*, assim como o utilizado no Cenpes, identifica a T.P.P. como sendo um ponto de encontro entre duas tendências de comportamento, em diferentes intervalos de temperatura. Ambos devem ser considerados como válidos, apesar de se basearem em premissas um pouco diferentes.

As análises da viscosidade foram realizadas nas seguintes condições:

Viscosímetro: cilíndrico rotativo, marca Haake Rotovisco, mod. RV100
Rotação: apresentadas nas Tabelas E-1, E-2 e E-3
Banho Térmico: criostático, mod. D3-G

Os resultados obtidos para as misturas 1, 2, e 3 são fornecidos nas Tabelas E-1, E-2 e E-3 à seguir. Os dados de viscosidade apresentados nas referidas Tabelas foram lançados em gráficos, para a determinação de suas T.P.P.'s segundo a técnica da viscosimetria. Esses gráficos são apresentados nas Fig. E-1, E-2 e E-3 mostrados após as Tabelas.

As viscosidades aparentes (em cP) correspondem à uma média de três valores, obtidos à diferentes taxas de cisalhamento. Num viscosímetro rotativo como o que foi utilizado, isso significa que devem ser obtidos os valores relativos à três diferentes rotações relativas entre seus cilindros. À cada rotação corresponde uma determinada taxa de cisalhamento, que vem a ser o quanto varia a velocidade linear de um ponto entre as superfícies concêntricas dos cilindros do viscosímetro com uma variação infinitesimal na distância entre esse ponto e uma dessas superfícies tomada como referência.

Com a redução da temperatura, as três rotações em que a viscosidade aparente é investigada devem ser reduzidas. Isso porque, como a viscosidade aparente das misturas de petróleo aumenta muito quando sua temperatura é reduzida, haveria uma *descolagem* do fluido das superfícies dos cilindros caso a velocidade angular fosse sempre mantida a mesma. Isso acarretaria em erro nas leituras da viscosidade.

Tabela E-1. Viscosidades obtidas à várias temperauras para a Mistura 1

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)	Média de valores obtidos à
50 °C	21.5	64, 128 e 256 rpm
40 °C	34.7	64, 128 e 256 rpm
35 °C	46.8	32, 64 e 128 rpm
30 °C	64.4	32, 64 e 128 rpm
25 °C	88.3	16, 32 e 64 rpm
20 °C	118.1	16, 32 e 64 rpm
10 °C	250.6	8, 16, e 32 rpm
8 °C	286.6	8, 16 e 32 rpm
6 °C	373.8	4, 8 e 16 rpm
4 °C	714.8	4, 8 e 16 rpm

Tabela E-2. Viscosidades obtidas à várias temperauras para a Mistura 2

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)	Média de valores obtidos à
50 °C	21.0	64, 128 e 256 rpm
40 °C	33.1	64, 128 e 256 rpm
35 °C	45.1	32, 64 e 128 rpm
30 °C	59.8	32, 64 e 128 rpm
25 °C	76.2	16, 32 e 64 rpm
20 °C	103.6	16, 32 e 64 rpm
10 °C	260.8	8, 16, e 32 rpm
8 °C	340.9	8, 16 e 32 rpm
6 °C	429.3	4, 8 e 16 rpm
4 °C	509.6	4, 8 e 16 rpm

Tabela E-3. Viscosidades obtidas à várias temperaturas para a Mistura 3

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)	Média de valores obtidos à
60 °C	182.4	64, 128 e 256 rpm
55 °C	314.6	64, 128 e 256 rpm
50 °C	459.6	32, 64 e 128 rpm
45 °C	804.6	32, 64 e 128 rpm
40 °C	1217.7 ^(*)	16, 32 e 64 rpm
38 °C	1487.7	16, 32 e 64 rpm
36 °C	1013.8 ^(*)	8, 16, e 32 rpm
34 °C	1341.2 ^(*)	8, 16 e 32 rpm
32 °C	1728.8	4, 8 e 16 rpm
30 °C	1874.0	4, 8 e 16 rpm

^(*) Obs. As viscosidades relativas às temperaturas de 40 °C, 36 °C e 34 °C foram desprezadas à conselho do operador, por refletirem um erro de medição do aparelho.

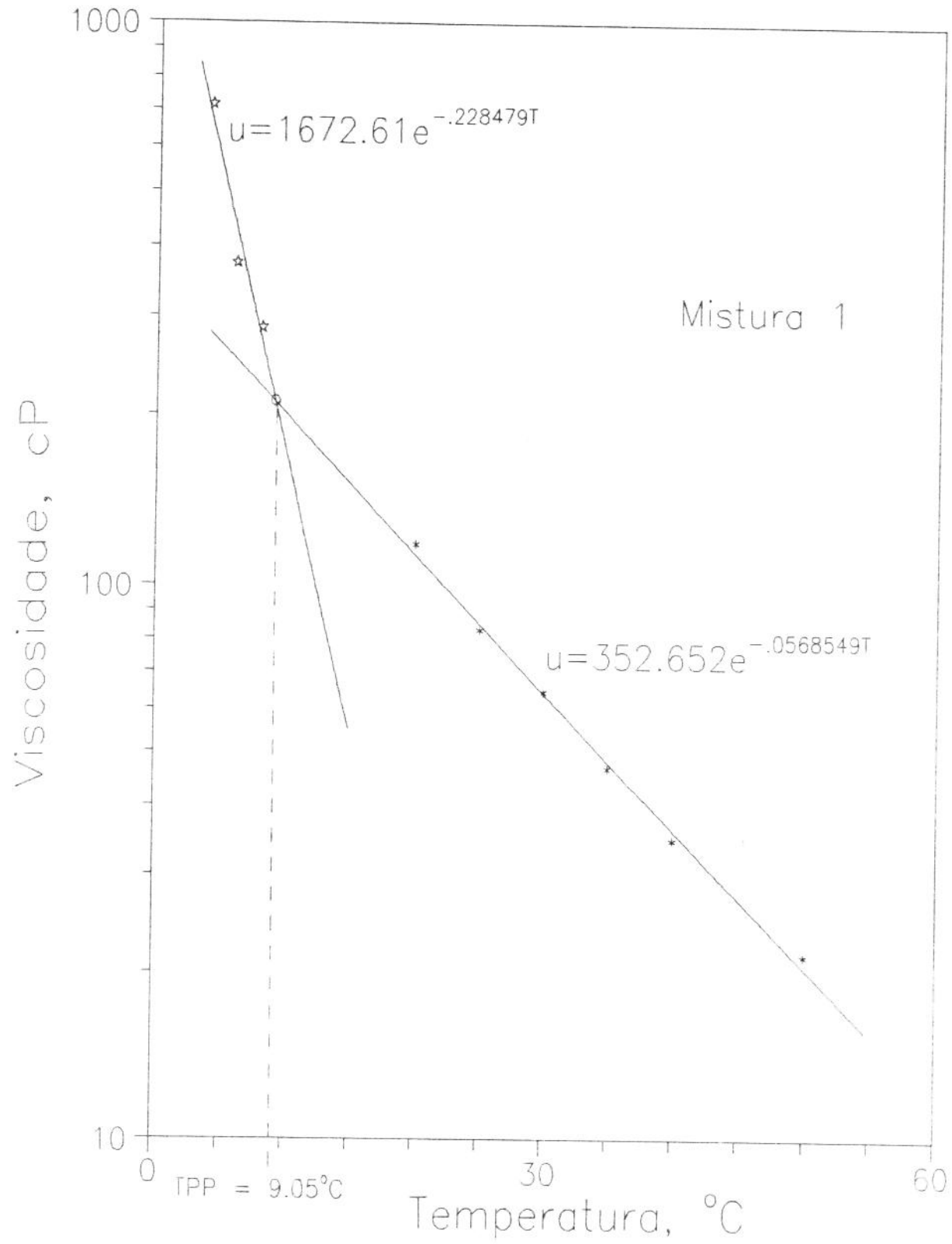


Fig. E-1. Determinação da T.P.P. da Mistura 1 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura

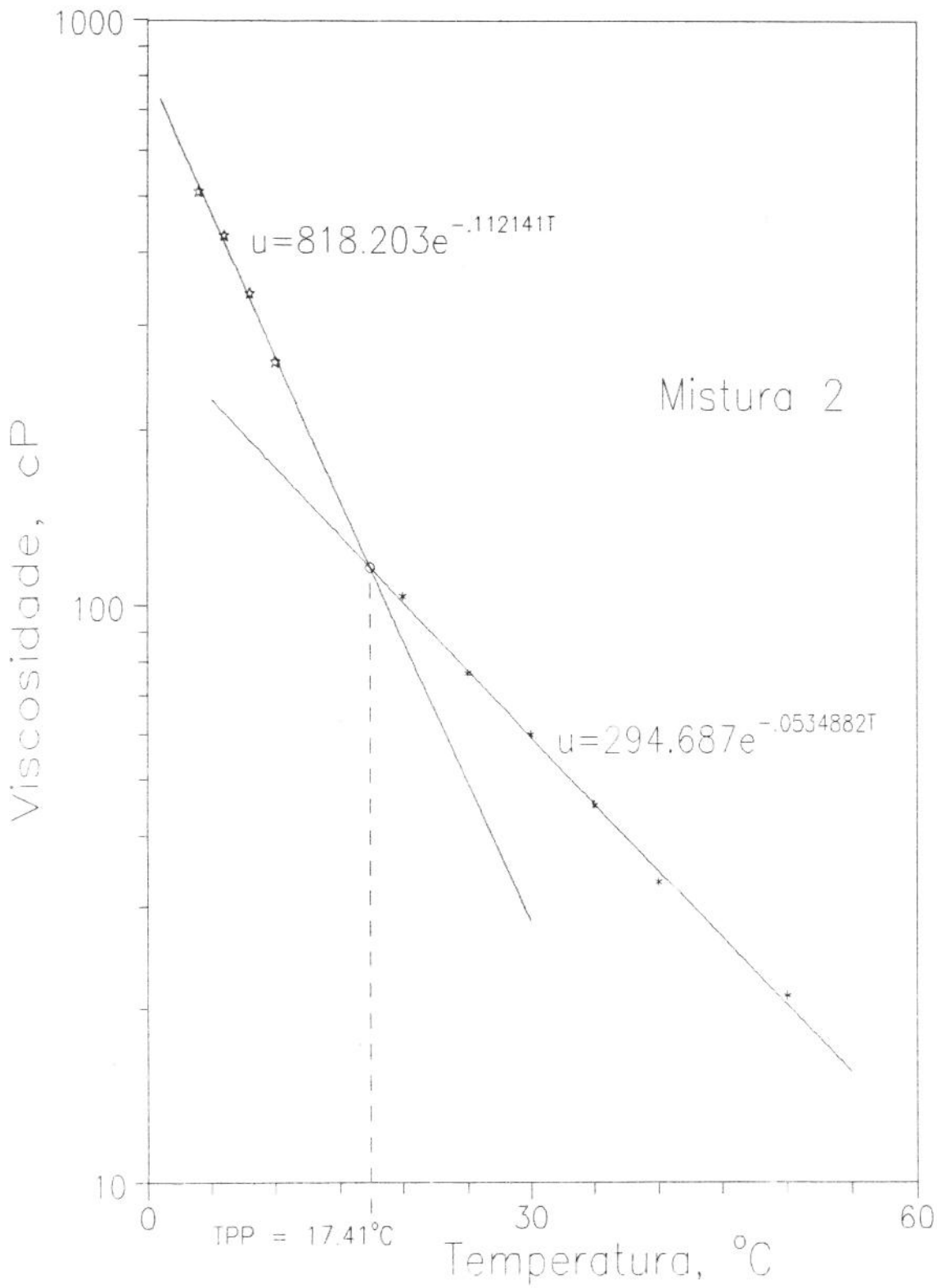


Fig. E-2. Determinação da T.P.P. da Mistura 2 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura

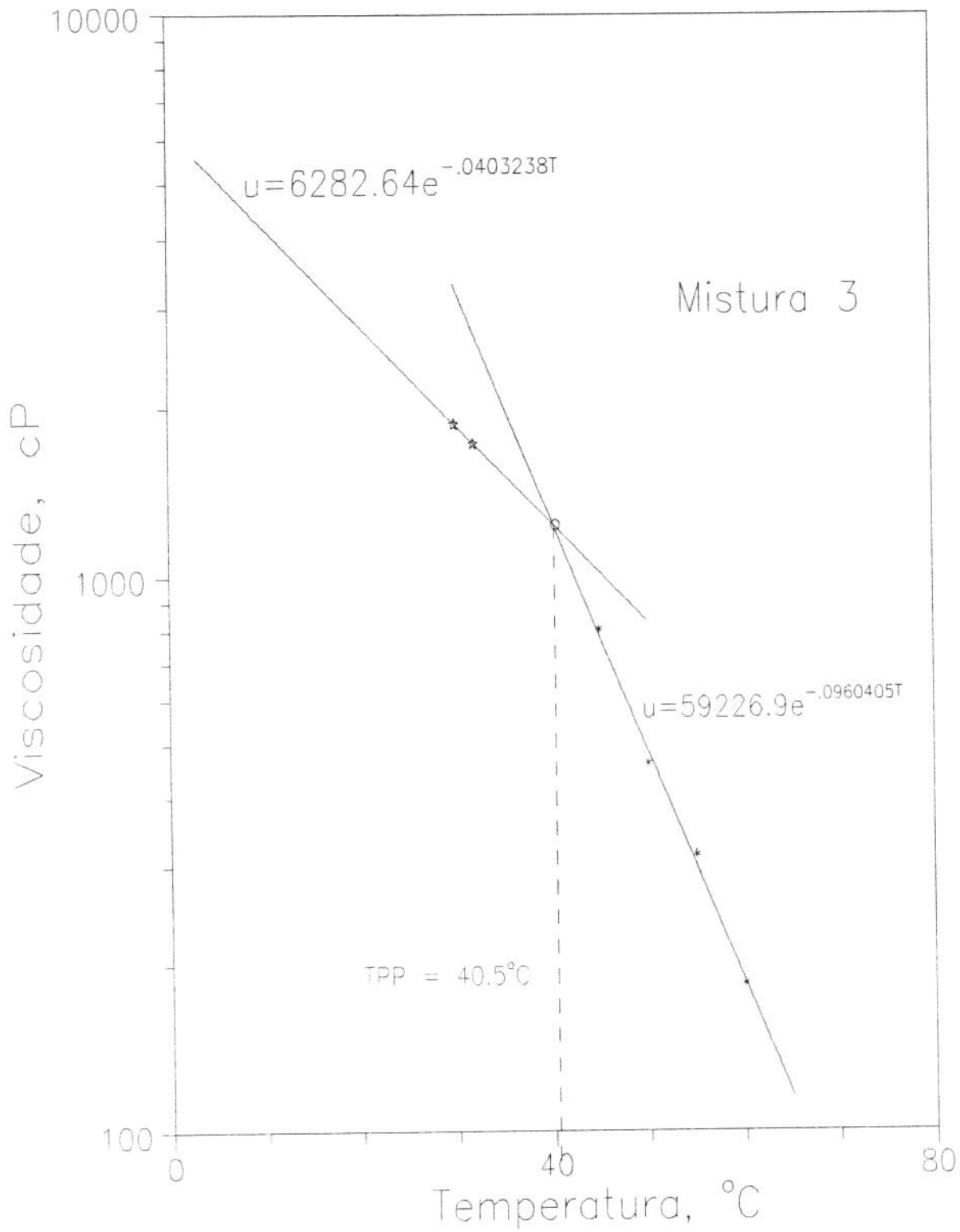


Fig. E-3. Determinação da T.P.P. da Mistura 3 pela análise de seu comportamento reológico com a variação da temperatura

Nesses gráficos, as retas traçadas em cada região de temperaturas foi construída num editor gráfico de computador (*Grapher*). Esse editor traça essas retas pelo método dos mínimos quadrados, fornecendo também suas equações ajustadas para cada região, por mistura. As T.P.P.'s segundo o método da viscosimetria foram obtidas resolvendo-se o sistema formado pelas duas equações das retas traçadas num gráfico semilog para cada mistura

Para o método da Calorimetria de Varredura Diferencial, as diferenças entre os procedimentos utilizados no Cenpes e os indicados pela literatura [16,46] pareceram ser mais significativas, e vão desde o traçado da *linha-base* segundo cada procedimento - o utilizado para as misturas nacionais e o descrito na literatura como tendo sido utilizado para as misturas 4 e 5, até o estabelecimento da temperatura final do processo de resfriamento ao qual a amostra deve ser submetida nessa análise. Segundo foi apresentado na literatura, o traçado ideal da linha-base corresponderia o mais proximamente possível à uma linha reta, enquanto que a linha-base traçada para as análises das misturas nacionais talvez não possam ser consideradas como ideais. Quanto à temperatura final do processo de resfriamento, a literatura [16,46] considera como ideal aquela à partir da qual não ocorreriam mais transições entre estruturas diferentes na fase sólida - quando a amostra teria atingido o seu *estado vítreo*. E que essa temperatura seria atingida quando o resfriamento fosse feito até a temperatura de -140°C . Devido às limitações da fonte de calor utilizada para efetuar esse resfriamento no equipamento utilizado, a temperatura mínima que foi atingida nas análises foi de -20°C . Entretanto, a maior influência desse valor de temperatura mínima até onde a amostra é resfriada está no valor da variação da entalpia envolvida no processo global, que é também determinado nessa análise calorimétrica. Na literatura [16,46], descobriu-se em alguns trabalhos que a variação da entalpia nas transições entre diferentes estruturas na fase sólida pode ser considerável, podendo até mesmo ser maior do que a envolvida na transição entre as fases líquida e sólida.

À seguir são apresentados os resultados das análises efetuadas para as misturas nacionais, de acordo com as análises realizadas no Cenpes. Com relação ao método da *DSC* realizado para as misturas nacionais, teve que ser traçada uma linha-base, que forneceu as condições segundo as quais o calorímetro fez o resfriamento das amostras. Para isso, foram especificados os seguintes parâmetros:

Temperatura inicial : 60°C (Mistura 3) e 40°C (Misturas 1 e 2)

Temperatura final : -20°C (Misturas 1 e 2) e -15°C (Mistura 3)

Taxa de resfriamento: $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fluxo de calor inicial (dH/dt): 1 mW

Fluxos de calor: $(dH/dt)_{\max} = 3 \text{ mW}$
 $(dH/dt)_{\min} = 0 \text{ mW}$

Número de pontos gerados: 1000

Foi tomada uma amostra para cada uma das duas determinações feitas em cada mistura. A massa de cada uma dessas amostras foi:

Mistura 1: amostra 1 - 13.010 mg
 amostra 2 - 11.220 mg

Mistura 2: amostra 1 - 11.900 mg
 amostra 2 - 10.570 mg

Mistura 3: amostra 1 - 10.070 mg
 amostra 2 - 9.030 mg

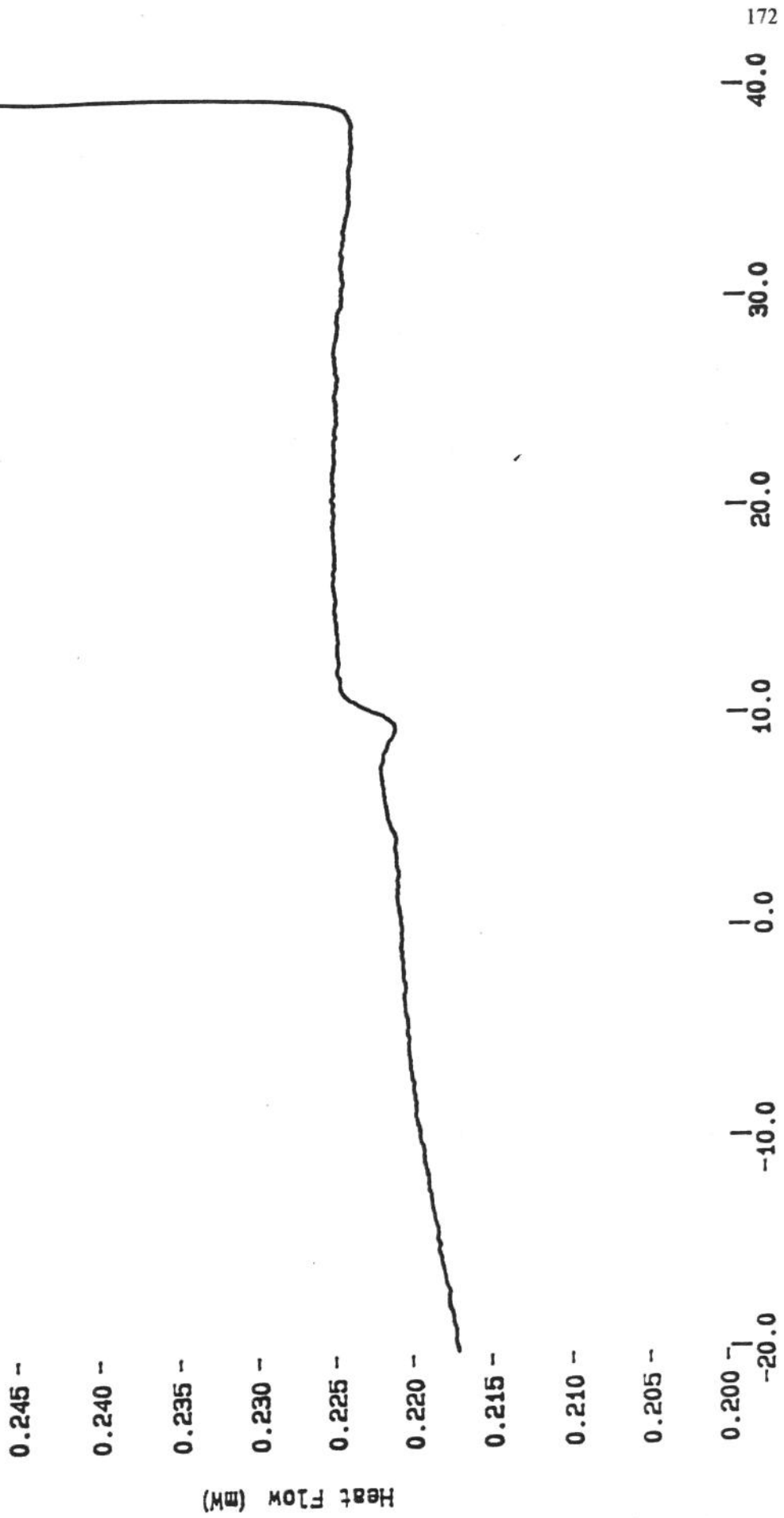
Nas Figs. E-4(a) e E-4(b) são fornecidos os termogramas obtidos na análise calorimétrica da amostra 1 da Mistura 1. Na parte (a) dessa figura é mostrada a variação do fluxo de calor (dH/dt) com a temperatura (T) em todo o intervalo especificado pela linha-base. Na parte (b) consta uma ampliação do intervalo de interesse do gráfico anterior, onde ocorreu a T.P.P.. Os dados relativos à análise do processo de solidificação de cada amostra são mostrados no termograma, e foram escolhidas com base na experiência do operador. Esses dados são utilizadas pelo aparelho no cômputo dos resultados de cada análise, que podem ser visualizados nessa parte (b) da referida figura. Para cada uma das misturas nacionais analisadas foram obtidos termogramas semelhantes aos exemplos mostrados.

File info: ALBA05 Wed Mar 17 19: 59: 43 1993

Sample Weight: 13.010 mg

ALBACORA 329

1 ALBACORA 329
Heat Flow (mW)



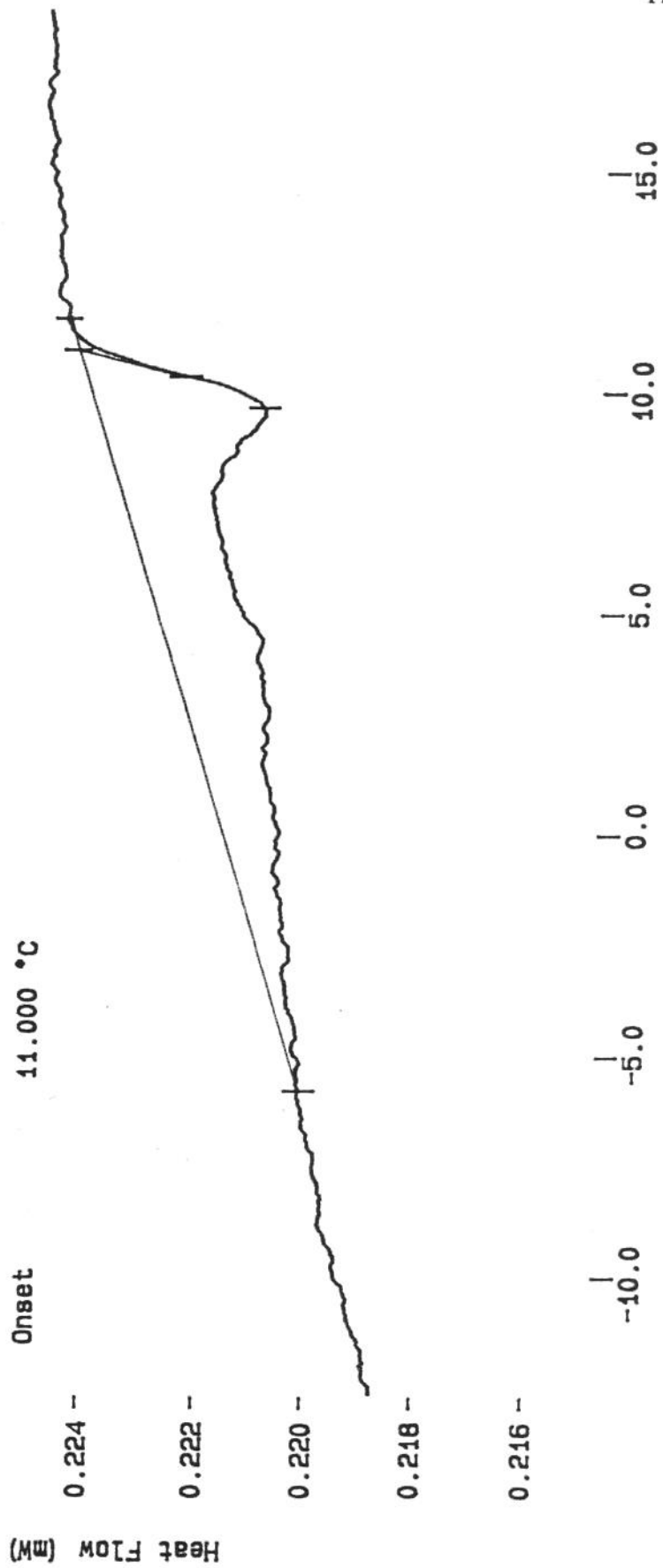
DAVI TATAGIBA/ALAIDE
PERKIN-ELMER
7 Series Thermal Analysis System
Wed Mar 17 20: 04: 49 1993

TIAC - RUN 1
TEMP: 40.0 °C TIME: 0.0 min RATE: 1.0 °/min
TEMP: -20.0 °C

Fig. E-4(a). Termograma obtido na análise da amostra 1 da Mistura 1 em todo o range de temperaturas coberto pela linha-base

File info: ALBA05 Wed Mar 17 19:59:43 1993
 Sample Weight: 13.010 mg
 ALBACORA 329

0.230 -	X1	11.725 °C
	X2	-5.734 °C
0.228 -	Peak	9.672 °C
	Area	-1.239 mJ
0.226 -	ΔH	-0.095 J/g
	Height	-0.003 mW
	Onset	11.000 °C



TIAC - RUN 1
 TEMP: 49.8 C TIME: 0.0 min RATE: 1.0 C/min
 DAVI TATAGIBA/ALAIDE
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Thu Mar 18 02:59:08 1993

Fig. E-4(b). Termograma obtido na análise da amostra 1 da Mistura 1 no range de temperaturas onde ocorreu a T.P.P.

As misturas 4 e 5 tiveram suas T.P.P.'s determinadas através de três métodos experimentais: *DSC*, viscosimetria e microscopia sob luz polarizada. Os dois primeiros correspondem aos que foram utilizados nos levantamentos experimentais para o presente trabalho, porém com as ligeiras modificações citadas no Cap. VII. Os valores das T.P.P.'s fornecidos pela microscopia sob luz polarizada, que é apresentado na literatura recente [46] como o mais sensível ao início da precipitação dos cristais de parafina - e portanto o mais preciso dos três, serão utilizados para comparação aos obtidos nos cálculos através da modelagem termodinâmica realizada no presente trabalho para essas duas misturas.

Relativamente ao método da *DSC*, os termogramas das análises referentes às misturas 4 e 5 encontrados na literatura [16]. Lembramos que existiram algumas diferenças nos procedimentos das análises realizadas para as misturas nacionais e para as misturas tiradas da literatura, que podem ser tidos como ideais para esse método (vide Cap. VII). Entretanto, a influência da temperatura mínima até onde é feito o resfriamento das amostras analisadas é mais marcante no cômputo da variação global da entalpia envolvida na transição até o estado vítreo. Quando esse estado é atingido, são computadas não apenas as variações sofridas por cada componente na transição líquido-sólido somente; também são computadas as variações envolvidas nas transições entre diferentes estruturas na fase sólida.

Quanto ao método da viscosimetria, as curvas dos pontos de viscosidade aparente *versus* temperatura (em escala linear) também podem ser encontradas na literatura [46]. Cabe lembrar que segundo os procedimentos realizados nesse trabalho para determinar as T.P.P.'s pelo método da viscosimetria, essa temperatura corresponde à última temperatura da curva $\mu \times T$ plana obtida à temperaturas mais elevadas, antes de ocorrer um "quebra" na curva experimental, ocasionada pela mudança do tipo de escoamento, do Newtoniano para um outro, com características diferentes.

APÊNDICE F

Composição/Caracterização das Misturas

Para efetuar o cálculo das propriedades do equilíbrio S-L, as concentrações dos componentes na misturas devem inicialmente ser colocadas em termos molares. Com isso, é mais fácil aplicar diretamente o Método de Rachford-Rice (vide Apêndice B) - expresso em função das frações molares dos componentes de uma mistura, nesse cálculo. À seguir são apresentados os dados relativos ao processo de cálculo das composições das misturas de petróleo em termos das frações molares de seus componentes, bem como sua caracterização, necessária a fim de utilizar a equação de estado de Benedict-Webb-Rubin no cálculo de suas propriedades termodinâmicas: volumes e parâmetros de solubilidade na fase líquida. Nesse processo é apresentada a composição/caracterização de cada mistura, individualmente, feita conforme foi mostrado no Cap. V.

Mistura 1

Para essa mistura, como para todas as misturas nacionais à serem apresentadas, foi utilizado o modo alternativo de estimar os pesos moleculares e as densidades das componentes da fração C_{6+} frações conforme é sugerido na literatura [53,54]. Os pesos moleculares adotados para cada fração até o última que foi detectada na análise cromatográfica - C_{30} , foram os apresentados na Tabela V-1. As densidades de cada componente da fração C_{6+} foram estimadas supondo-se que a mistura apresentasse um fator de caracterização constante, utilizando o valor determinado experimentalmente para essa propriedade e as temperaturas de ebulição sugeridas por Katz & Firoozabadi [23] - apresentados nas Tabelas (VIII-6) e (V-2). Levando esses dados na eq. (V-16), puderam ser estimados os valores das densidades (60°F/60°F).

Os componentes mais leves (até C_5) puderam ser individualizados nas análises cromatográficas. Como para o presente trabalho estamos considerando apenas as frações por número de átomos de carbono, as propriedades físicas dessas frações até o C_5 foram estabelecidas como médias em massa dos componentes individualizados na análise cromatográfica - como indicado na literatura [41]. Através das eqs. (V-14) e (V-19), foram calculados os valores do peso molecular e da densidade da fração residual - C_{31+} . A temperatura de ebulição dessa fração residual foi estimada através da correlação de Pedersen [40].

Nas Tabelas F-1 e F-2 à seguir são apresentados os valores das propriedades físicas estimadas para as frações identificadas na cromatografia para essa mistura, bem como sua caracterização - onde suas propriedades termodinâmicas foram estimadas pelas correlações de Lee-Kesler [13,40].

Tabela F-1. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 1.

Componente	Peso Molecular	Fração Mássica	Fração Molar	Densidades à 60°F/60°F	Temperatura de Ebulição (K)
C ₃	44.1	0.00070	0.00486	0.508	231.0
C ₄	58.1	0.00031	0.01633	0.577	269.3
C ₅	72.2	0.00560	0.02373	0.629	305.9
C ₆	84.0	0.00670	0.02441	0.724	337.0
C ₇	96.0	0.01430	0.04558	0.744	366.0
C ₈	107.0	0.02020	0.05777	0.760	390.0
C ₉	121.0	0.01920	0.04856	0.776	416.0
C ₁₀	134.0	0.01890	0.04316	0.790	439.0
C ₁₁	147.0	0.01890	0.03934	0.803	461.0
C ₁₂	161.0	0.02030	0.03858	0.815	482.0
C ₁₃	175.0	0.01830	0.03200	0.826	501.0
C ₁₄	190.0	0.01860	0.02996	0.836	520.0
C ₁₅	206.0	0.02000	0.02971	0.846	539.0
C ₁₆	222.0	0.01690	0.02329	0.855	557.0
C ₁₇	237.0	0.01920	0.02479	0.864	573.0
C ₁₈	251.0	0.01670	0.02036	0.870	586.0
C ₁₉	263.0	0.01370	0.01594	0.876	598.0
C ₂₀	275.0	0.01490	0.01658	0.883	612.0
C ₂₁	291.0	0.01300	0.01367	0.889	624.0
C ₂₂	300.0	0.01390	0.01418	0.895	637.0
C ₂₃	312.0	0.01690	0.01657	0.900	648.0
C ₂₄	324.0	0.01480	0.01398	0.905	659.0
C ₂₅	337.0	0.01320	0.01199	0.910	671.0
C ₂₆	349.0	0.01240	0.01087	0.915	681.0
C ₂₇	360.0	0.01330	0.01130	0.919	691.0
C ₂₈	372.0	0.01270	0.01045	0.924	701.0
C ₂₉	382.0	0.01540	0.01234	0.927	709.0
C ₃₀	394.0	0.02020	0.01569	0.931	719.0
C ₃₁₊	539.0	0.58800	0.33402	0.949	791.7

Tabela F-2. Propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes da Mistura 1.

Componente	Peso Molecular	Fração Molar	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Fator Acêntrico
C ₃	44.1	0.00272	369.82	4.24807	.1524
C ₄	58.1	0.01633	419.68	3.74787	.1958
C ₅	72.2	0.02373	465.70	3.37717	.2401
C ₆	84.0	0.02441	514.06	3.64977	.2604
C ₇	96.0	0.04558	546.98	3.30218	.3039
C ₈	107.0	0.05777	573.21	3.04676	.3432
C ₉	121.0	0.04856	600.77	2.79820	.3884
C ₁₀	134.0	0.04316	624.48	2.59949	.4304
C ₁₁	147.0	0.03934	646.66	2.42753	.4723
C ₁₂	161.0	0.03858	667.42	2.27302	.5136
C ₁₃	175.0	0.03200	685.88	2.14484	.5521
C ₁₄	190.0	0.02996	704.08	2.02529	.5915
C ₁₅	206.0	0.02971	722.03	1.91363	.6318
C ₁₆	222.0	0.02329	738.82	1.81436	.6709
C ₁₇	237.0	0.02479	753.59	1.73110	.7061
C ₁₈	251.0	0.02036	765.49	1.66672	.7352
C ₁₉	263.0	0.01594	776.39	1.60967	.7624
C ₂₀	275.0	0.01658	789.02	1.54583	.7945
C ₂₁	291.0	0.01367	799.77	1.49335	.8223
C ₂₂	300.0	0.01418	811.35	1.43872	.8527
C ₂₃	312.0	0.01657	821.09	1.39419	.8787
C ₂₄	324.0	0.01398	830.79	1.35114	.9049
C ₂₅	337.0	0.01199	841.30	1.30581	.9338
C ₂₆	349.0	0.01087	850.03	1.26927	.9550
C ₂₇	360.0	0.01130	858.72	1.23379	.9775
C ₂₈	372.0	0.01045	867.37	1.19939	.9999
C ₂₉	382.0	0.01234	874.27	1.17258	1.0176
C ₃₀	394.0	0.01569	882.87	1.13993	1.0396
C ₃₁₊	539.0	0.33402	939.18	0.88154	1.2167

Mistura 2

O procedimento utilizado na obtenção da composição/caracterização dessa mistura nacional foi semelhante ao desenvolvido para a Mistura 1. Nas Tabelas F-3 e F-4 à seguir são apresentadas as referidas propriedades de seus componentes - ou frações.

Tabela F-3. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 2.

Componente	Peso Molecular	Fração Mássica	Fração Molar	Densidades à 60°F/60°F	Temperatura de Ebulição (K)
C ₃	44.1	0.00030	0.00203	0.508	231.0
C ₄	58.1	0.00300	0.01544	0.578	269.5
C ₅	72.2	0.00700	0.02899	0.629	305.8
C ₆	84.0	0.00840	0.02990	0.717	337.0
C ₇	96.0	0.01850	0.05763	0.737	366.0
C ₈	107.0	0.02610	0.07264	0.753	390.0
C ₉	121.0	0.02380	0.05882	0.770	416.0
C ₁₀	134.0	0.02460	0.05490	0.784	439.0
C ₁₁	147.0	0.02430	0.04943	0.796	461.0
C ₁₂	161.0	0.01560	0.04755	0.808	482.0
C ₁₃	175.0	0.02290	0.03913	0.819	501.0
C ₁₄	190.0	0.02270	0.03573	0.829	520.0
C ₁₅	206.0	0.02430	0.03527	0.839	539.0
C ₁₆	222.0	0.02050	0.02761	0.848	557.0
C ₁₇	237.0	0.02340	0.02953	0.856	573.0
C ₁₈	251.0	0.02020	0.02407	0.863	586.0
C ₁₉	263.0	0.01640	0.01865	0.869	598.0
C ₂₀	275.0	0.01760	0.01914	0.875	612.0
C ₂₁	291.0	0.01470	0.01511	0.881	624.0
C ₂₂	300.0	0.01610	0.01605	0.887	637.0
C ₂₃	312.0	0.01890	0.01811	0.892	648.0
C ₂₄	324.0	0.01350	0.01246	0.897	659.0
C ₂₅	337.0	0.01290	0.01145	0.903	671.0
C ₂₆	349.0	0.01230	0.01054	0.907	681.0
C ₂₇	360.0	0.01260	0.01047	0.911	691.0
C ₂₈	372.0	0.01190	0.00957	0.916	701.0
C ₂₉	382.0	0.01350	0.01057	0.919	709.0
C ₃₀	394.0	0.01380	0.01047	0.924	719.0
C ₃₁₊	694.0	0.53020	0.22845	0.954	857.8

Tabela F-4. Propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes da Mistura 2.

Componente	Peso Molecular	Fração Molar	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Fator Acêntrico
C ₃	44.1	0.00203	369.82	4.24807	.1524
C ₄	58.1	0.01544	420.07	3.75123	.1961
C ₅	72.2	0.02899	465.57	3.37335	.2399
C ₆	84.0	0.02990	512.88	3.58169	.2625
C ₇	96.0	0.05763	545.60	3.23856	.3070
C ₈	107.0	0.07294	571.68	2.98581	.3469
C ₉	121.0	0.05882	599.07	2.73995	.3829
C ₁₀	134.0	0.05490	622.65	2.54343	.4356
C ₁₁	147.0	0.04943	644.71	2.38178	.4789
C ₁₂	161.0	0.04755	665.35	2.22099	.5201
C ₁₃	175.0	0.03913	683.73	2.09456	.5592
C ₁₄	190.0	0.03573	701.83	1.97661	.5992
C ₁₅	206.0	0.03527	719.68	1.86641	.6402
C ₁₆	222.0	0.02761	736.39	1.76862	.6798
C ₁₇	237.0	0.02953	751.09	1.68665	.7156
C ₁₈	251.0	0.02407	762.92	1.62316	.7451
C ₁₉	263.0	0.01865	773.77	1.56699	.7727
C ₂₀	275.0	0.01914	786.34	1.50420	.8053
C ₂₁	291.0	0.01511	797.05	1.45256	.8335
C ₂₂	300.0	0.01605	808.57	1.39884	.8644
C ₂₃	312.0	0.01811	818.26	1.35502	.8908
C ₂₄	324.0	0.01246	827.91	1.31271	.9174
C ₂₅	337.0	0.01145	838.38	1.26820	.9446
C ₂₆	349.0	0.01054	847.06	1.23229	.9675
C ₂₇	360.0	0.01047	855.71	1.19743	.9903
C ₂₈	372.0	0.00957	864.32	1.16365	1.0128
C ₂₉	382.0	0.01057	871.19	1.13732	1.0307
C ₃₀	394.0	0.01047	879.75	1.10526	1.0529
C ₃₁₊	694.0	0.22845	984.55	0.66267	1.3894

Mistura 3

Calculadas de forma idêntica à utilizada para as outras duas misturas de petróleo nacionais, nas Tabelas F-5 e F-6 à seguir são apresentadas as propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes - ou frações - referentes à essa mistura.

Tabela F-5. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 3.

Componente	Peso Molecular	Fração Mássica	Fração Molar	Densidades à 60°F/60°F	Temperatura de Ebulição (K)
C ₃	44.1	0.00020	0.00119	0.508	231.0
C ₄	58.1	0.00220	0.00992	0.574	268.1
C ₅	72.2	0.00510	0.01851	0.628	304.9
C ₆	84.0	0.00310	0.00967	0.683	337.0
C ₇	96.0	0.01830	0.04994	0.702	366.0
C ₈	107.0	0.03370	0.08251	0.717	390.0
C ₉	121.0	0.03230	0.06994	0.732	416.0
C ₁₀	134.0	0.03110	0.06081	0.746	439.0
C ₁₁	147.0	0.03680	0.06559	0.758	461.0
C ₁₂	161.0	0.03080	0.05012	0.769	482.0
C ₁₃	175.0	0.03240	0.04851	0.779	501.0
C ₁₄	190.0	0.03000	0.04137	0.789	520.0
C ₁₅	206.0	0.03380	0.04299	0.798	539.0
C ₁₆	222.0	0.02770	0.03269	0.807	557.0
C ₁₇	237.0	0.03210	0.03548	0.815	573.0
C ₁₈	251.0	0.03000	0.03131	0.821	586.0
C ₁₉	263.0	0.02290	0.02281	0.827	598.0
C ₂₀	275.0	0.02650	0.02525	0.833	612.0
C ₂₁	291.0	0.02670	0.02404	0.838	624.0
C ₂₂	305.0	0.02170	0.01864	0.841	637.0
C ₂₃	318.0	0.02240	0.01845	0.849	648.0
C ₂₄	331.0	0.02070	0.01638	0.854	659.0
C ₂₅	345.0	0.02060	0.01564	0.859	671.0
C ₂₆	359.0	0.02050	0.01496	0.863	681.0
C ₂₇	374.0	0.02110	0.01478	0.867	691.0
C ₂₈	388.0	0.01900	0.01283	0.871	701.0
C ₂₉	402.0	0.01890	0.01232	0.875	709.0
C ₃₀	416.0	0.01720	0.01083	0.879	719.0
C ₃₁₊	666.0	0.36220	0.14252	0.885	828.4

Tabela F-6. Propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes da Mistura 3.

Componente	Peso Molecular	Fração Molar	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Fator Acêntrico
C ₃	44.1	0.00119	369.82	4.24807	.1524
C ₄	58.1	0.00992	417.43	3.72822	.1936
C ₅	72.2	0.01851	464.59	3.37466	.2366
C ₆	84.0	0.00967	506.24	3.20413	.2727
C ₇	96.0	0.04994	537.81	2.87993	.3223
C ₈	107.0	0.08251	563.00	2.64277	.3664
C ₉	121.0	0.06994	589.49	2.41305	.4167
C ₁₀	134.0	0.06081	612.31	2.23013	.4634
C ₁₁	147.0	0.06559	633.68	2.07088	.5097
C ₁₂	161.0	0.05012	653.69	1.93140	.5553
C ₁₃	175.0	0.04851	671.51	1.81481	.5977
C ₁₄	190.0	0.04137	689.07	1.70638	.6411
C ₁₅	206.0	0.04299	706.41	1.60535	.6855
C ₁₆	222.0	0.03269	722.64	1.51591	.7285
C ₁₇	237.0	0.03548	736.91	1.44115	.7674
C ₁₈	251.0	0.03131	748.42	1.38337	.7994
C ₁₉	263.0	0.02281	758.97	1.33237	.8294
C ₂₀	275.0	0.02525	771.19	1.27542	.8648
C ₂₁	291.0	0.02404	781.60	1.22872	.8955
C ₂₂	305.0	0.01864	792.81	1.18019	.9292
C ₂₃	318.0	0.01845	802.24	1.14072	.9565
C ₂₄	331.0	0.01638	811.62	1.10262	.9835
C ₂₅	345.0	0.01564	821.82	1.06265	1.0127
C ₂₆	359.0	0.01496	830.27	1.03044	1.0368
C ₂₇	374.0	0.01478	838.69	0.99925	1.0606
C ₂₈	388.0	0.01283	847.08	0.96907	1.0843
C ₂₉	402.0	0.01232	853.77	0.94556	1.1031
C ₃₀	416.0	0.01083	862.10	0.91700	1.1263
C ₃₁₊	666.0	0.14252	935.84	0.54524	1.4318

Mistura 4

Para essa Mistura 4, além dos teores em massa, a análise T.B.P (*true boiling point*) realizada numa amostra dessa mistura forneceu amostras de cada fração por número de átomos de carbono até a fração C_{29} , ficando os demais componentes do resíduo da destilação reunidos numa única fração - a C_{30+} . Essas amostras de cada fração sofreram análises individuais para a determinação do peso molecular e das densidades (60°F/60°F). Os pesos moleculares relativos à cada fração fora determinados através da técnica da crioscopia, conforme descrita no Cap. VII, enquanto que as densidades foram determinadas num densímetro com frequência digital [46].

Baseado no peso molecular e na densidade de uma fração C_{10+} determinados através dessas mesmas técnicas, o peso molecular e a densidade da fração residual C_{30+} foram calculados através das eqs. (V-14) e (V-19). Nos resultados da análise T.B.P. realizada para essa mistura não foram apresentadas as temperaturas médias de ebulição relativas à cada fração. Por isso, à semelhança do que foi feito para as misturas nacionais, utilizamos os valores médios para essa propriedade apresentados no trabalho de Katz & Firoozabadi [23], que foram apresentados na Tabela V-2. Com os valores do peso molecular e a densidade da fração residual C_{30+} , pudemos estimar sua temperatura de ebulição através do uso da correlação de Pedersen [eq. (V-21)]. Na Tabela F-7 à seguir são fornecidas essas propriedades físicas, obtidas experimentalmente ou através dos processos apresentados no Cap. V - referentes às temperaturas de ebulição e às propriedades do componente-residual.

Adotando as correlações de Lee-Kesler [13,40] - eqs. (VI-6) à (VI-11), para o cálculo de suas propriedades termodinâmicas, as informações relativas aos componentes da Mistura 4 podem ser resumidas conforme é apresentado na Tabela F-8 à seguir. Essas propriedades serão as utilizadas nos cálculos através da modelagem termodinâmica adotada no presente trabalho.

Tabela F-7. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 4.

Componente	Peso Molecular	Fração Mássica	Fração Molar	Densidades à 60°F/60°F	Temperatura de Ebulição (K)
$\geq C_4$	29.0	0.00031	0.00272	0.416	231.0
C_5	71.0	0.00855	0.03065	0.632	305.8
C_6	82.0	0.00737	0.02288	0.695	337.0
C_7	91.0	0.02371	0.06631	0.751	366.0
C_8	103.0	0.02825	0.06981	0.778	390.0
C_9	116.0	0.02539	0.05571	0.793	416.0
C_{10}	132.0	0.02479	0.04780	0.798	439.0
C_{11}	147.0	0.01916	0.03317	0.803	461.0
C_{12}	163.0	0.02352	0.03672	0.817	482.0
C_{13}	175.0	0.02091	0.03041	0.836	501.0
C_{14}	190.0	0.03617	0.04845	0.843	520.0
C_{15}	205.0	0.03722	0.04621	0.849	539.0
C_{16}	215.0	0.02034	0.02408	0.853	557.0
C_{17}	237.0	0.04135	0.04441	0.844	573.0
C_{18}	251.0	0.03772	0.03825	0.846	586.0
C_{19}	262.0	0.03407	0.03310	0.857	598.0
C_{20}	268.0	0.02781	0.02641	0.868	612.0
C_{21}	284.0	0.03292	0.02950	0.862	624.0
C_{22}	299.0	0.03140	0.02673	0.863	637.0
C_{23}	315.0	0.03445	0.02783	0.863	648.0
C_{24}	330.0	0.03254	0.02510	0.865	659.0
C_{25}	342.0	0.02975	0.02214	0.867	671.0
C_{26}	352.0	0.03038	0.02197	0.869	681.0
C_{27}	371.0	0.02085	0.01430	0.873	691.0
C_{28}	385.0	0.02740	0.01811	0.877	701.0
C_{29}	399.0	0.03178	0.02027	0.881	709.0
C_{30+}	578.0	0.31129	0.13697	0.905	798.3

Tabela F-8. Propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes da Mistura 4.

Componente	Peso Molecular	Fração Molar	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Fator Acêntrico
$\geq C_4$	29.0	0.00272	369.82	4.24807	.1524
C_5	71.0	0.03065	465.70	3.37717	.2401
C_6	82.0	0.02288	508.60	3.33841	.2695
C_7	91.0	0.06631	548.57	3.37597	.3003
C_8	103.0	0.06981	577.69	3.22160	.3320
C_9	116.0	0.05571	605.11	2.94837	.3764
C_{10}	132.0	0.04780	626.61	2.66513	.4242
C_{11}	147.0	0.03317	646.61	2.42438	.4724
C_{12}	163.0	0.03672	667.96	2.28676	.5119
C_{13}	175.0	0.03041	689.04	2.21901	.5416
C_{14}	190.0	0.04845	706.28	2.07327	.5839
C_{15}	205.0	0.04621	722.97	1.93258	.6285
C_{16}	215.0	0.02408	738.00	1.79893	.6739
C_{17}	237.0	0.04441	746.90	1.61295	.7312
C_{18}	251.0	0.03825	757.13	1.52606	.7672
C_{19}	262.0	0.03310	769.72	1.50155	.7885
C_{20}	268.0	0.02641	783.75	1.46424	.8156
C_{21}	284.0	0.02950	790.19	1.35166	.8614
C_{22}	299.0	0.02673	799.56	1.27501	.9010
C_{23}	315.0	0.02783	807.47	1.20925	.9356
C_{24}	330.0	0.02510	815.87	1.15613	.9665
C_{25}	342.0	0.02214	824.91	1.10004	1.0002
C_{26}	352.0	0.02197	832.53	1.05688	1.0276
C_{27}	371.0	0.01430	840.90	1.02418	1.0517
C_{28}	385.0	0.01811	849.24	0.99268	1.0755
C_{29}	399.0	0.02027	856.21	0.97167	1.0931
C_{30+}	578.0	0.13697	925.12	0.70251	1.3122

Mistura 5

Para essa mistura, foram adotados todos os procedimentos utilizados quando da apresentação das propriedades composicionais e termodinâmicas necessárias ao cálculo dos volumes e parâmetros de solubilidade da Mistura 4, através da equação de estado de B-W-R. Os procedimentos seguidos para o cálculo dessas propriedades e os métodos de obtenção das propriedades físicas das frações dessa mistura são os mesmos utilizados para a Mistura 4 descritos anteriormente. Também foi necessário adotar para os componentes dessa mistura as temperaturas médias de ebulição sugeridas no trabalho de Katz & Firoozabadi [24]. Na Tabela F-9 são apresentadas as propriedades físicas das frações da Mistura 5, obtidas experimentalmente - através do método *T.B.P.*, ou utilizando os processos descritos no Cap. V.

Tabela F-9. Propriedades físicas das frações (componentes) da Mistura 5.

Componente	Peso Molecular	Fração Mássica	Fração Molar	Densidades à 60°F/60°F	Temperatura de Ebulição (K)
≥C ₄	38.0	0.00035	0.00197	0.465	231.0
C ₅	65.0	0.04061	0.13391	0.605	304.9
C ₆	81.0	0.02357	0.06237	0.677	337.0
C ₇	97.0	0.04321	0.09548	0.734	366.0
C ₈	106.0	0.04570	0.09241	0.756	390.0
C ₉	119.0	0.04050	0.07295	0.775	416.0
C ₁₀	134.0	0.02468	0.03948	0.788	439.0
C ₁₁	148.0	0.02558	0.03704	0.791	461.0
C ₁₂	162.0	0.03051	0.04037	0.801	482.0
C ₁₃	177.0	0.02898	0.03509	0.818	501.0
C ₁₄	188.0	0.02541	0.02827	0.830	520.0
C ₁₅	201.0	0.03028	0.03229	0.836	539.0
C ₁₆	215.0	0.02592	0.02584	0.841	557.0
C ₁₇	234.0	0.02609	0.02390	0.839	573.0
C ₁₈	250.0	0.02604	0.02232	0.843	586.0
C ₁₉	264.0	0.02428	0.01971	0.852	598.0
C ₂₀₊	489.0	0.53831	0.23591	0.913	759.6

Adotando também para essa mistura as correlações de Lee-Kesler para o cálculo das propriedades termodinâmicas de suas frações, obteremos as informações resumidas na Tabela F-10 abaixo.

Tabela F-10. Propriedades relativas à composição/caracterização dos componentes da Mistura 5.

Componente	Peso Molecular	Fração Molar	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Mpa)	Fator Acêntrico
$\geq C_4$	38.0	0.00197	369.82	4.24807	.1524
C_5	65.0	0.13391	465.70	3.37717	.2401
C_6	81.0	0.06237	505.16	3.14249	.2741
C_7	97.0	0.09548	544.86	3.20425	.3086
C_8	106.0	0.09241	572.35	3.01253	.3453
C_9	119.0	0.07295	600.47	2.78817	.3891
C_{10}	134.0	0.03948	623.89	2.58123	.4321
C_{11}	148.0	0.03704	643.18	2.32946	.4827
C_{12}	162.0	0.04037	663.19	2.16652	.5259
C_{13}	177.0	0.03509	683.49	2.08911	.5600
C_{14}	188.0	0.02897	702.15	1.98360	.5981
C_{15}	201.0	0.03329	718.72	1.84709	.6436
C_{16}	215.0	0.02584	733.98	1.72357	.6885
C_{17}	234.0	0.02390	745.19	1.58311	.7375
C_{18}	250.0	0.02232	756.09	1.50876	.7711
C_{19}	264.0	0.01971	767.95	1.47339	.7954
C_{20+}	489.0	0.23591	902.92	0.87657	1.1886

APÊNDICE G

Propriedades P-V-T dos Componentes Pesados à 25°C

Como é citado no Cap. VI, a utilização de equações de estado no cálculo dos volumes e dos parâmetros de solubilidade dos componentes se restringe às condições em que eles se apresentem nas fases líquida ou gasosa. À temperaturas abaixo da temperatura de fusão para um determinado componente, o uso dessas equações perde precisão, não produzindo resultados confiáveis [24].

Misturas de petróleo, como as abordadas no presente trabalho, possuem em sua composição diversos componentes com elevados pesos moleculares e temperaturas de fusão. No Cap. VI foi definida a forma através da qual essas propriedades de todos os componentes das misturas serão avaliadas para utilização segundo as teorias das soluções empregadas no presente trabalho - à uma determinada *datum temperature*, considerada como 25°C (298.15 K) [11,27,42,56]. Como, à essa temperatura, diversos dos componentes das misturas de petróleo quando puros já se apresentarão na fase sólida, suas propriedades não serão fornecidas com precisão por uma equação de estado.

Em vista disso, a avaliação dos volumes e parâmetros de solubilidade de cada componente pesado *como se estivessem na fase líquida à essa temperatura* será feita através de uma extrapolação de seu comportamento à temperaturas acima de suas temperaturas de fusão. Essa foi a forma sugerida pela literatura consultada [44] para avaliar essas propriedades e poder generalizar o emprego das citadas teorias. À seguir, serão apresentados os procedimentos empregados para a extrapolação dessas propriedades para os componentes de todas as misturas abordadas no presente trabalho.

Mistura 1

Para essa primeira mistura nacional à ser analisada, devido ao fato dela conter um pequeno teor de parafina, e conseqüentemente um fator de caracterização típico de misturas de caráter naftênico (vide Tabela VIII-6 e Fig. VI-1), foi adotada a eq. (VI-2) para estimar as temperaturas de fusão das frações que o compõem. Na Tabela G-1 à seguir são fornecidas essas temperaturas, e nela podemos ver que à temperatura em que serão avaliados os volumes e parâmetros de solubilidade pela equação de estado de B-W-R (298.15 K - 25 °C), todos os componentes acima do C_{19} já serão sólidos. Para esses componentes pesados, como a utilização da equação de B-W-R de forma direta não forneceria resultados precisos para as propriedades em questão, será adotada uma outra forma que a literatura [44] considera consistente para calcular essas propriedades: efetuar uma extrapolação de seus comportamentos enquanto líquidos, verificando a *tendência* apresentada por esses componentes quando a temperatura é reduzida e assumir que essa tendência prossiguiria mesmo abaixo de suas temperaturas de fusão.

A fim de seguir a coerência do processo proposto, essa extrapolação será feita para os componentes acima de C_{19} . Como para essa mistura, segundo esse processo, existem muitos componentes que já teriam se solidificado à *datum temperature* escolhida para a avaliação de seus volumes e parâmetros de solubilidade (298.15 K - 25 °C), a extrapolação será feita de forma conjunta e uniforme, para cada propriedade considerada. Foram feitas extrapolações do comportamento dos componentes intermediários C_{25} e C_{30} , além dos extremos C_{20} e C_{31+} dessa mistura à temperatura de 298.15 K (25 °C).

Os dados relativos à seus volumes extrapolados à essa temperatura foram lançados num gráfico, juntamente com os valores relativos aos componentes mais leves, para produzir uma *tendência* que pudesse ter seu comportamento ajustado através de uma curva de seus volumes *versus* os números de átomos de carbono (CN) de cada um. O ajuste foi obtido através de um polinômio do terceiro grau, cujo gráfico e equação são fornecidos na Fig. G-1 à seguir. Os valores dos volumes dos componentes abaixo de C_{20} foram calculados diretamente pela equação de B-W-R à 298.15 K.

Tabela G-1. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 1, calculadas pela eq. (VI-2), ou fornecidas pela literatura [45,56].

Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)
C ₃	86.0	C ₁₃	244.17	C ₂₃	309.60
C ₄	135.0	C ₁₄	256.12	C ₂₄	312.59
C ₅	143.0	C ₁₅	266.90	C ₂₅	315.57
C ₆	143.0	C ₁₆	276.08	C ₂₆	318.11
C ₇	118.23	C ₁₇	283.52	C ₂₇	320.27
C ₈	147.02	C ₁₈	289.04	C ₂₈	322.47
C ₉	176.06	C ₂₉	294.34	C ₂₉	324.19
C ₁₀	197.55	C ₂₀	298.61	C ₃₀	326.13
C ₁₁	215.20	C ₂₁	303.72	C ₃₁₊	341.86
C ₁₂	230.97	C ₂₂	306.35		

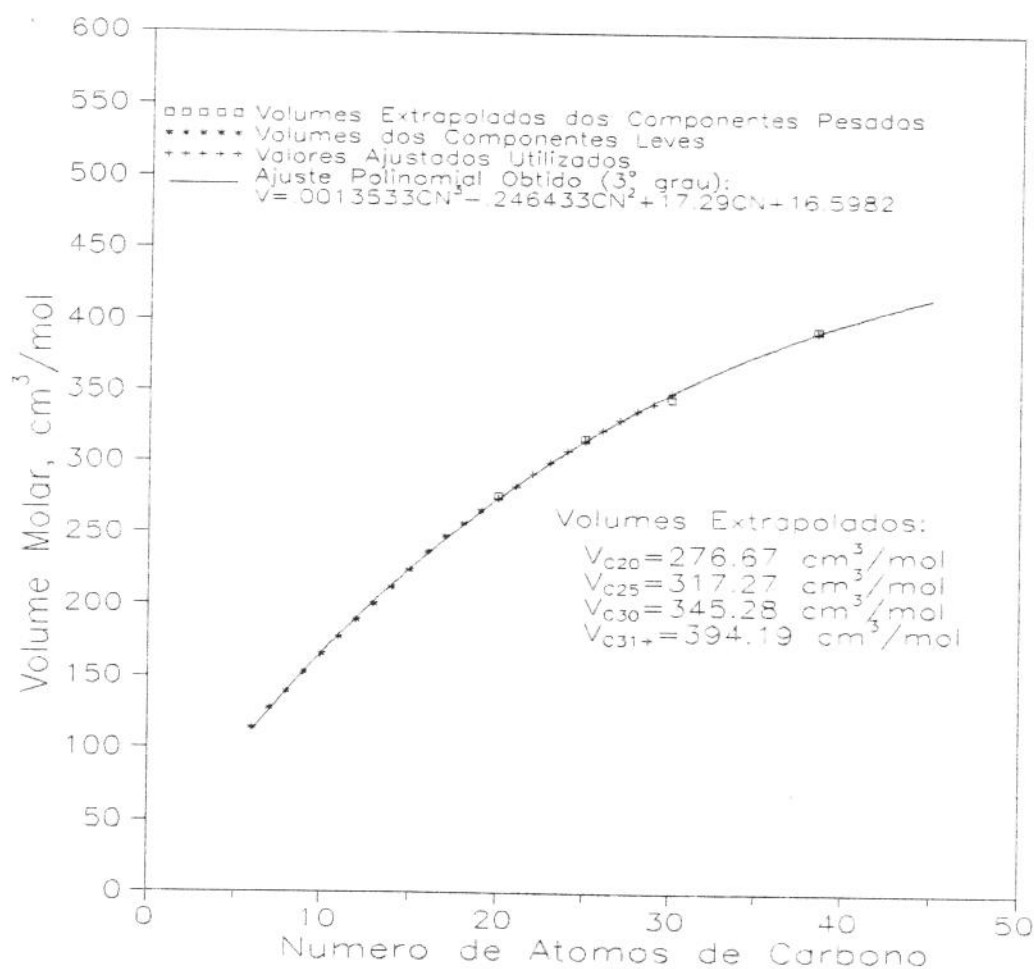


Fig. G-1. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 1 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K

O mesmo processo referente aos volumes foi adotado para os parâmetros de solubilidade dos mesmos componentes pesados dessa mistura. Isto é, foi feita uma extrapolação em conjunto de seus comportamentos à temperaturas acima de suas respectivas temperaturas de fusão. Isso também será feito apenas para os componentes C_{20} , C_{25} , C_{30} , e C_{31+} , à fim de reproduzir *tendência* de todos os componentes. Os valores desses parâmetros também serviram para se obter uma curva dessa propriedade ajustada à seus respectivos números de átomos de carbono. No gráfico da Fig. G-2 abaixo também é mostrada a tendência para os valores dessa propriedade para os componentes das frações C_{7+} , bem como os valores obtidos através desse ajuste a fim de serem utilizados no presente trabalho para os componentes pesados (da fração C_{20+} , apenas).

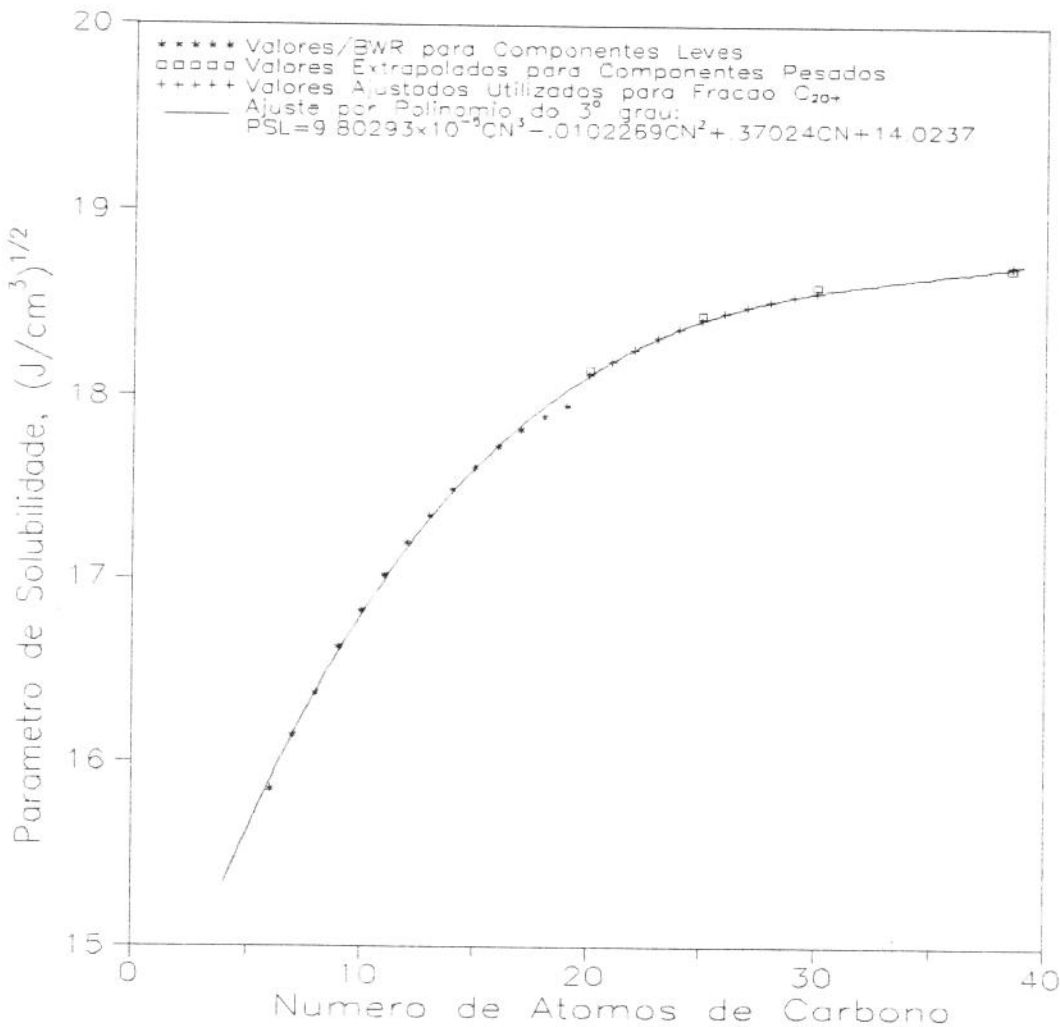


Fig. G-2. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 1 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K

Na Tabela G-2 abaixo são apresentados os valores extrapolados das referidas propriedades obtidos para os componentes da fração C_{20+} da Mistura 1. Esses valores foram os utilizados no cálculo das temperaturas de precipitação da parafina dessa mistura quando ela é sujeita à baixas temperaturas.

Tabela G-2. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{20+} da Mistura 1 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação

Fração	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade [$(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$]
C_{20}	274.51	18.121
C_{21}	283.38	18.196
C_{22}	291.92	18.262
C_{23}	300.15	18.321
C_{24}	308.07	18.373
C_{25}	315.69	18.419
C_{26}	323.02	18.458
C_{27}	330.06	18.493
C_{28}	336.83	18.523
C_{29}	342.33	18.550
C_{30}	349.56	18.572
C_{31-}	393.11	18.711

Mistura 2

O tratamento dado à essa mistura nacional, por ela também conter um pequeno teor de parafina e um fator de caracterização típico de misturas naftênicas (vide Tabela VIII-6), foi o mesmo adotado para a Mistura 1. Na Tabela G-3 abaixo são fornecidas as temperaturas de ebulição de seus componentes, e dela podemos ver que todos os componentes acima do C_{19} também já serão sólidos à temperatura em que serão avaliadas os volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes pela equação de estado de B-W-R (298.15 K). Então, seguiremos um processo de extrapolação análogo ao desenvolvido para a Mistura 1 para os componentes da fração C_{20+} .

Tabela G-3. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 2, calculadas pela eq. (VI-2), ou fornecidas pela literatura [45,56].

Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)
C_3	86.0	C_{13}	244.17	C_{23}	309.60
C_4	135.0	C_{14}	256.12	C_{24}	312.59
C_5	143.0	C_{15}	266.90	C_{25}	315.57
C_6	143.0	C_{16}	276.08	C_{26}	318.11
C_7	118.23	C_{17}	283.52	C_{27}	320.27
C_8	147.02	C_{18}	289.04	C_{28}	322.47
C_9	176.06	C_{29}	294.34	C_{29}	324.19
C_{10}	197.55	C_{20}	298.61	C_{30}	326.13
C_{11}	215.20	C_{21}	303.72	C_{31+}	350.18
C_{12}	230.97	C_{22}	306.35		

Fazendo o processo de extrapolação dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes C_{20} , C_{25} , C_{30} , e C_{31+} , como foi feito para a Mistura 1, podemos ajustar para essa mistura curvas dessas propriedades em função do número de átomos de carbono de cada fração. Os gráficos dessas curvas obtidas são apresentados nas Figs. G-3 e G-4 à seguir.

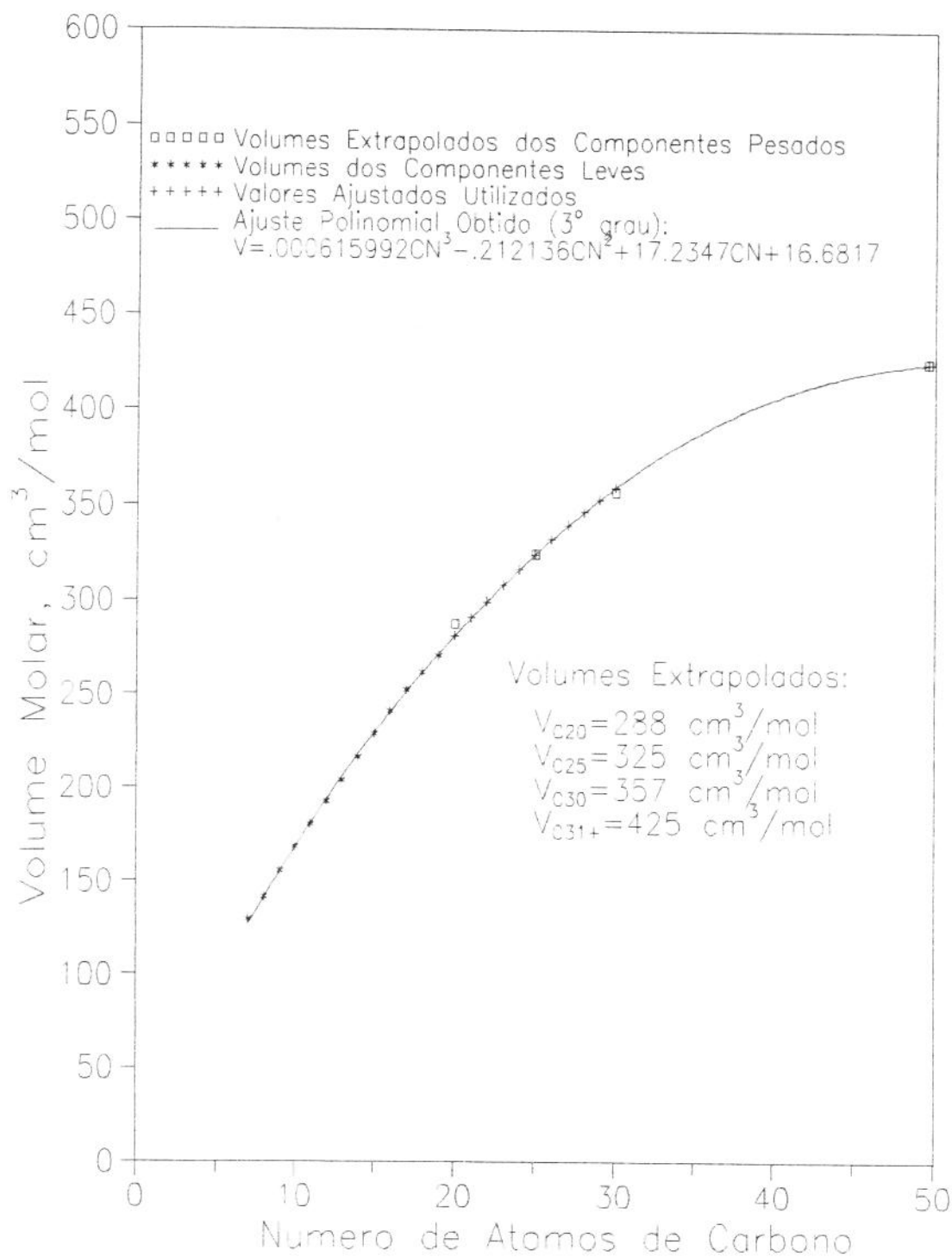


Fig. G-3. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 2 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K

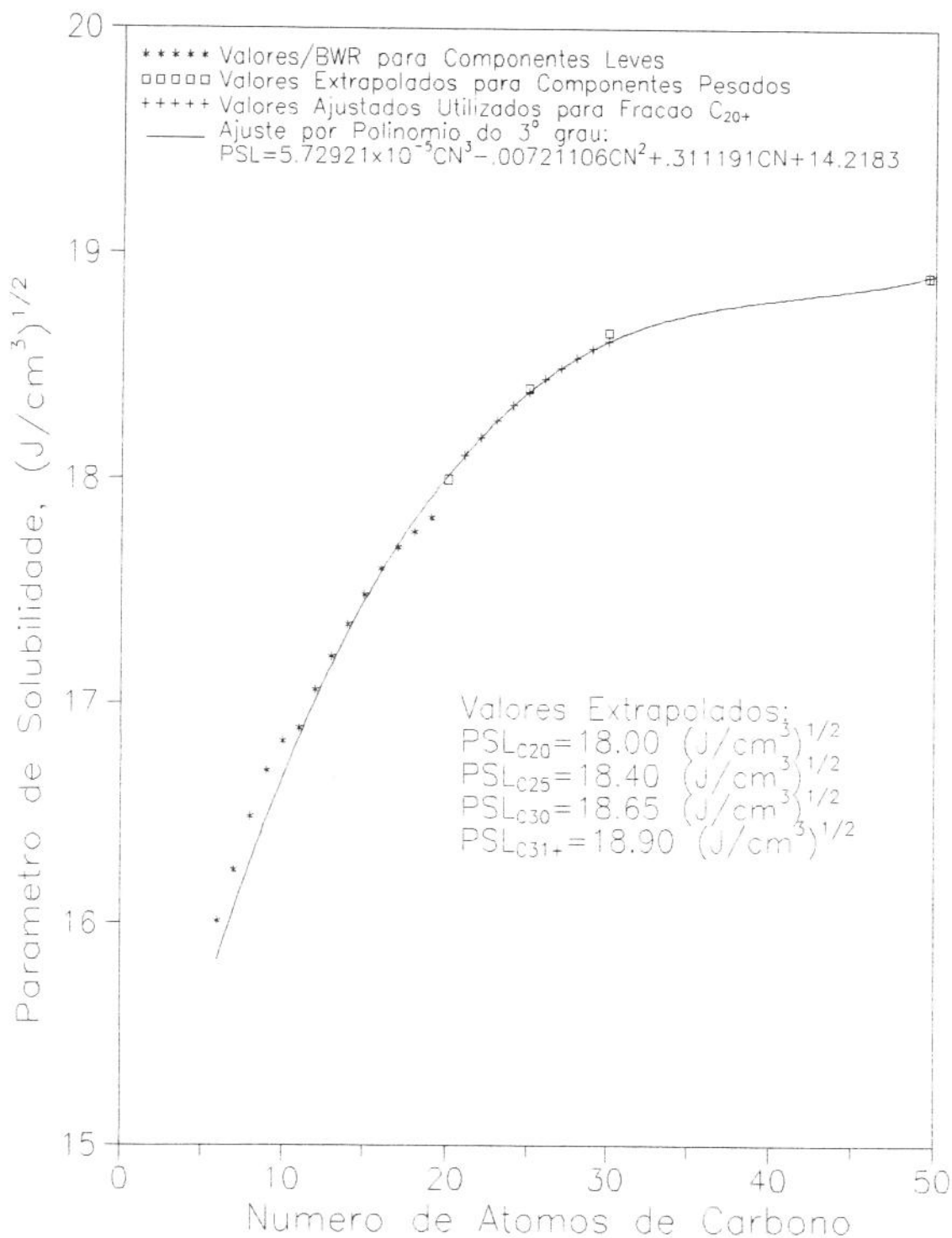


Fig. G-4. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 2 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K

Na Tabela G-4 abaixo são apresentados os valores extrapolados das referidas propriedades obtidos para os componentes da fração C_{20+} da Mistura 2. Esses valores foram os utilizados no cálculo das temperaturas de precipitação da parafina dessa mistura quando ela é sujeita à baixas temperaturas. Para essa mistura, como para a Mistura 1, os dados referentes às frações em massa solidificadas à temperaturas abaixo de sua T.P.P. não serão apresentados pela impossibilidade de comparar os resultados calculados à valores obtidos experimentalmente.

Tabela G-4. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{20+} da Mistura 2 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação

Fração	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade [$(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$]
C_{20}	281.45	18.016
C_{21}	290.76	18.104
C_{22}	299.73	18.184
C_{23}	308.35	18.258
C_{24}	316.64	18.325
C_{25}	324.59	18.386
C_{26}	332.21	18.442
C_{27}	339.50	18.491
C_{28}	346.46	18.536
C_{29}	353.11	18.576
C_{30}	359.43	18.611
C_{31+}	424.80	18.904

Mistura 3

Essa mistura nacional, por ela conter um elevado teor de parafina e um fator de caracterização típico de misturas parafínicas (vide Tabela VIII-6), mereceu um tratamento diferente do dispensado às misturas 1 e 2. As temperaturas de fusão de suas frações foram então avaliadas através da eq (VI-1). Na Tabela G-5 abaixo são fornecidas as temperaturas de fusão de seus componentes, e dela podemos ver que todos os componentes acima do C_{17} também já serão sólidos à temperatura em que serão avaliadas seus volumes e parâmetros de solubilidade pela equação de estado de B-W-R (298.15 K). Então, seguiremos um processo de extrapolação inteiramente análogo ao desenvolvido para a Mistura 1.

Tabela G-5. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 3, calculadas pela eq. (VI-1), ou fornecidas pela literatura [45,56].

Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)
C_3	86.0	C_{13}	263.81	C_{23}	319.39
C_4	135.0	C_{14}	273.30	C_{24}	322.22
C_5	143.0	C_{15}	281.97	C_{25}	325.06
C_6	143.0	C_{16}	289.44	C_{26}	327.71
C_7	136.56	C_{17}	295.59	C_{27}	330.35
C_8	188.78	C_{18}	300.70	C_{28}	332.66
C_9	210.96	C_{29}	304.68	C_{29}	334.84
C_{10}	227.47	C_{20}	308.34	C_{30}	336.90
C_{11}	241.12	C_{21}	312.80	C_{31+}	361.63
C_{12}	253.42	C_{22}	316.34		

Fazendo o processo de extrapolação dos volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes C_{18} , C_{23} , C_{30} , e C_{31+} , como foi feito para os quatro componentes adotados para a Mistura 1, podemos ajustar para essa mistura curvas dessas propriedades em função do número de átomos de carbono de cada fração. Os gráficos das curvas obtidas são apresentados nas Figs. G-5 e G-6 à seguir.

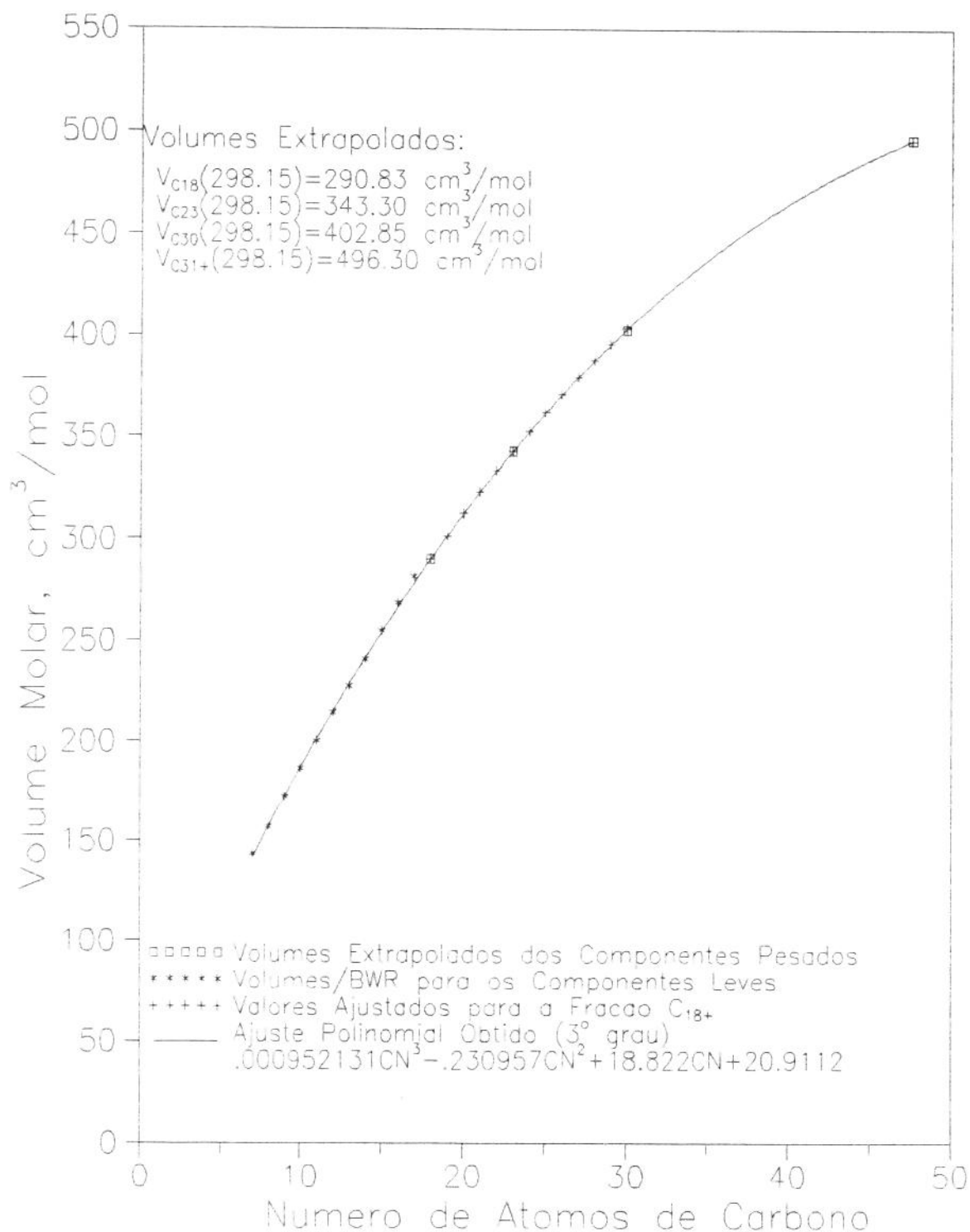


Fig. G-5. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 3 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K

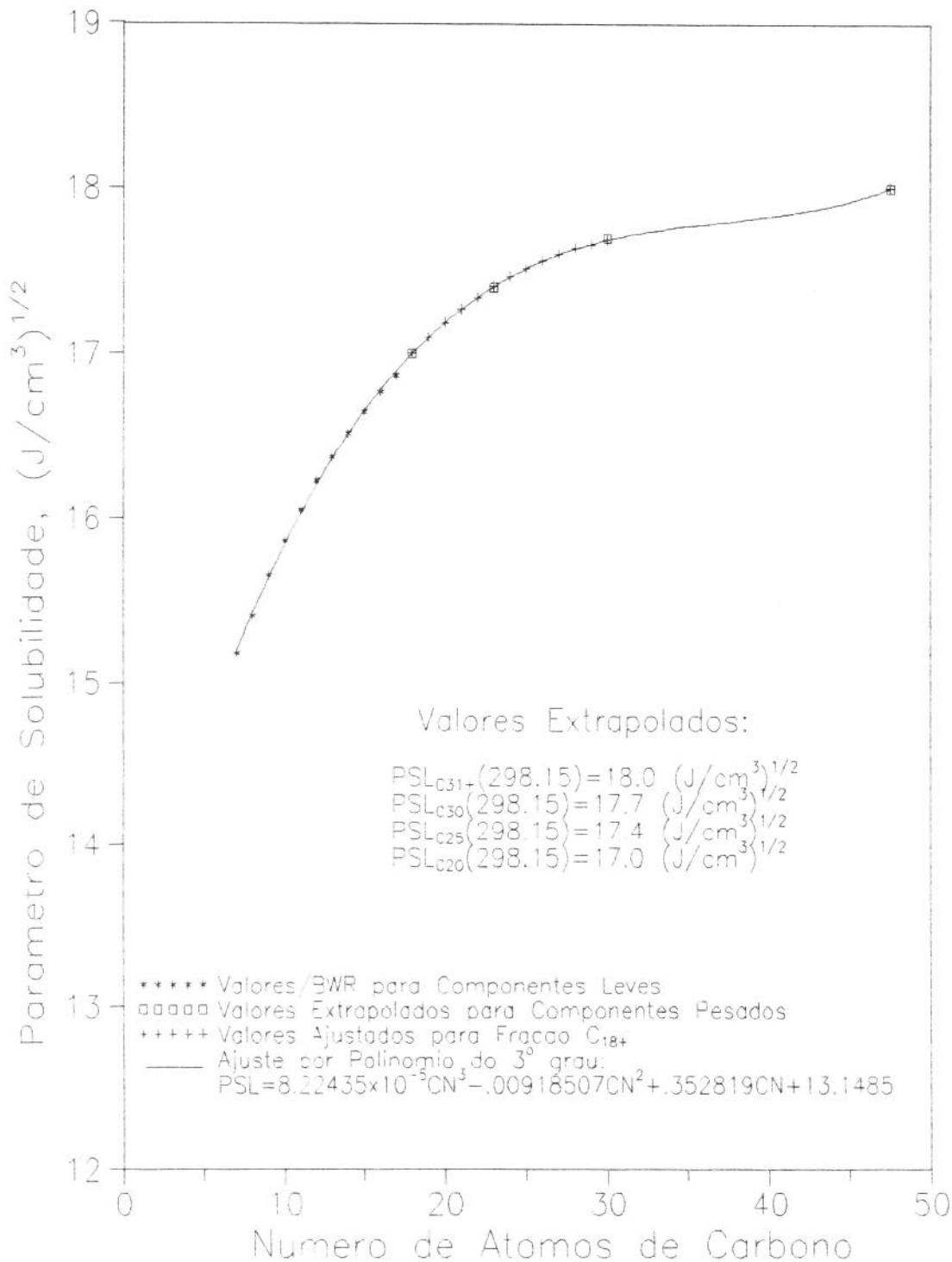


Fig. G-6. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 3 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K

Na Tabela G-6 abaixo são apresentados os valores extrapolados das referidas propriedades obtidos para os componentes da fração C_{18+} da Mistura 3. Esses valores foram os utilizados no cálculo das temperaturas de precipitação da parafina dessa mistura quando ela é sujeita à baixas temperaturas.

Tabela G-6. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 3 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação

Fração	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade [(J/cm^3) ^{1/2}]
C_{18}	290.43	17.003
C_{19}	301.68	17.100
C_{20}	312.59	17.189
C_{21}	323.14	17.269
C_{22}	333.35	17.341
C_{23}	343.23	17.405
C_{24}	352.77	17.462
C_{25}	361.99	17.513
C_{26}	370.89	17.558
C_{27}	379.48	17.597
C_{28}	387.76	17.632
C_{29}	395.74	17.661
C_{30}	403.42	17.687
C_{31+}	496.09	18.000

Mistura 4

Para a Mistura 4, que também possui um teor de parafina elevado (vide Tabela VIII-7), daremos novamente preferência à eq. (VI-1) para avaliar as temperaturas de fusão relativas à seus componentes. Essas temperaturas são fornecidas na Tabela G-7 abaixo. Como pode ser visto nessa tabela, os componentes acima de C_{17} serão sólidos quando abaixo de 300 K. Porisso, nesse caso também adotaremos o método de extrapolar os valores de seus volumes e parâmetros de solubilidade para obter seus valores na temperatura de referência - 298.15 K.

Tabela G-7. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 4, calculadas pela eq. (VI-1), ou fornecidas pela literatura [45,56].

Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)
$\geq C_4$	86.0	C_{13}	263.81	C_{22}	318.71
C_5	143.0	C_{14}	273.30	C_{23}	322.01
C_6	143.0	C_{15}	281.46	C_{24}	324.47
C_7	155.21	C_{16}	286.30	C_{25}	326.41
C_8	181.35	C_{17}	295.59	C_{26}	329.84
C_9	203.64	C_{18}	300.70	C_{27}	329.84
C_{10}	225.14	C_{19}	304.36	C_{28}	332.18
C_{11}	241.12	C_{20}	306.24	C_{29}	334.39
C_{12}	255.01	C_{21}	310.90	C_{30+}	354.76

Nessa mistura, segundo esse processo, existem muitos componentes que já teriam se solidificado à temperatura de 298.15 K - escolhida como *datum temperature* para a avaliação de seus volumes e parâmetros de solubilidade. Por isso, faremos a mesma extrapolação desenvolvida para as misturas que tiveram seu comportamento anteriormente analisado, que será feita de forma conjunta e uniforme, para cada propriedade considerada. Foram feitas extrapolações do comportamento dos componentes C_{18} , C_{23} , C_{29} , e C_{30+} à temperatura de 298.15 K.

Os dados relativos à seus volumes extrapolados à essa temperatura foram lançados num gráfico, juntamente com os valores relativos aos componentes mais leves, para produzir uma *tendência* que pudesse ter seu comportamento ajustado através de uma curva de seus valores *versus* os números de átomos de carbono (*CN*) de cada um. O ajuste foi obtido através de um polinômio do terceiro grau, cujo gráfico e equação são fornecidos na Fig. G-7 abaixo. Os valores dos volumes dos componentes abaixo de C_{18} foram calculados diretamente pela equação de B-W-R à 298.15 K.

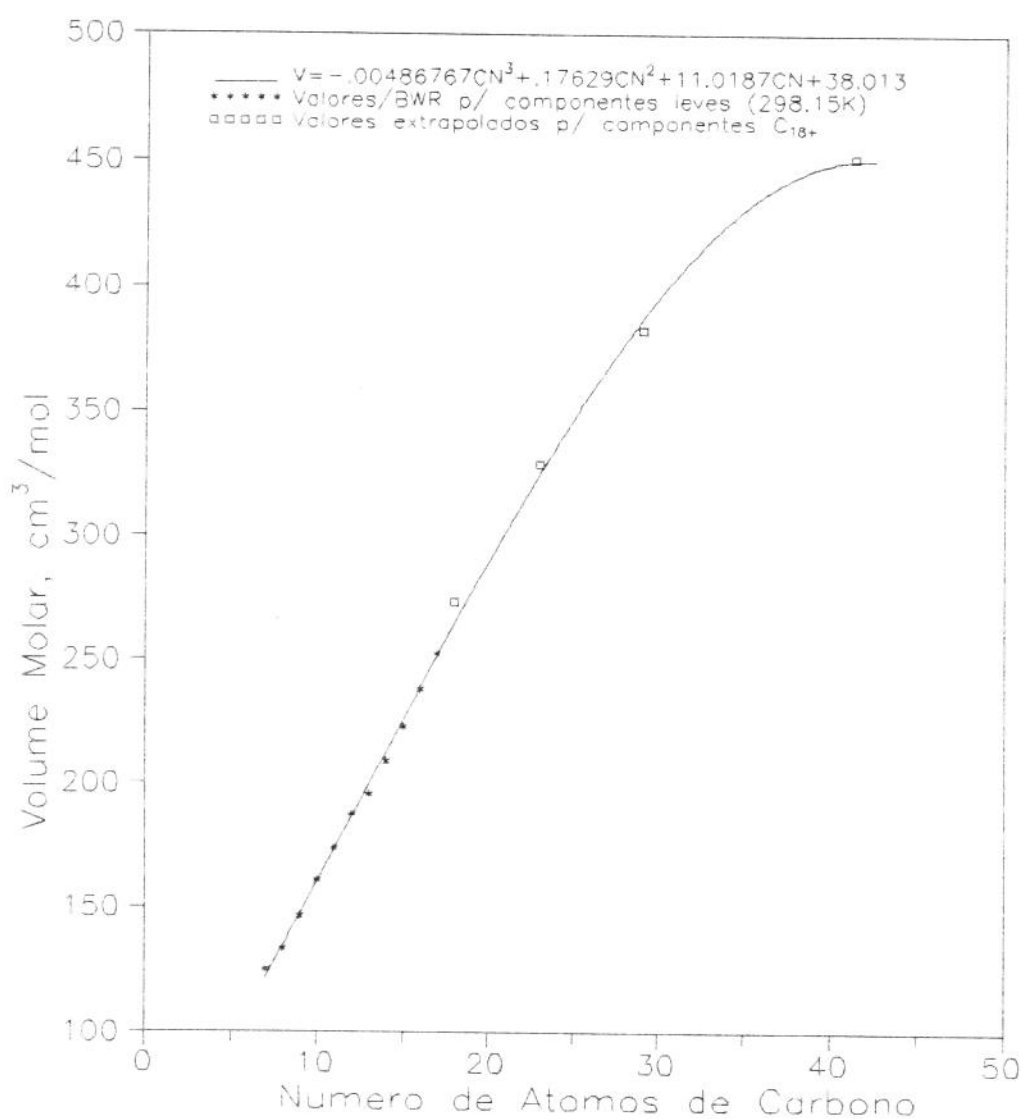


Fig. G-7. Gráfico para ajuste dos volumes dos componentes da Mistura 4 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos à seus componentes pesados à 298.15 K

O mesmo processo referente aos volumes foi adotado para os parâmetros de solubilidade dos mesmos componentes pesados dessa mistura. Isto é, foi feita uma extrapolação em conjunto de seus comportamentos dos componentes C_{18} , C_{23} , C_{29} , e C_{30+} à temperaturas acima de suas respectivas temperaturas de fusão. Os valores desses parâmetros também serviram para se obter uma curva dessa propriedade ajustada à seus respectivos números de átomos de carbono. No gráfico da Fig. G-8 abaixo também é mostrada a tendência para os valores dessa propriedade para os componentes das frações C_{7+} , bem como os valores obtidos através desse ajuste que foram utilizados no presente trabalho para os componentes pesados (da fração C_{18+} , apenas).

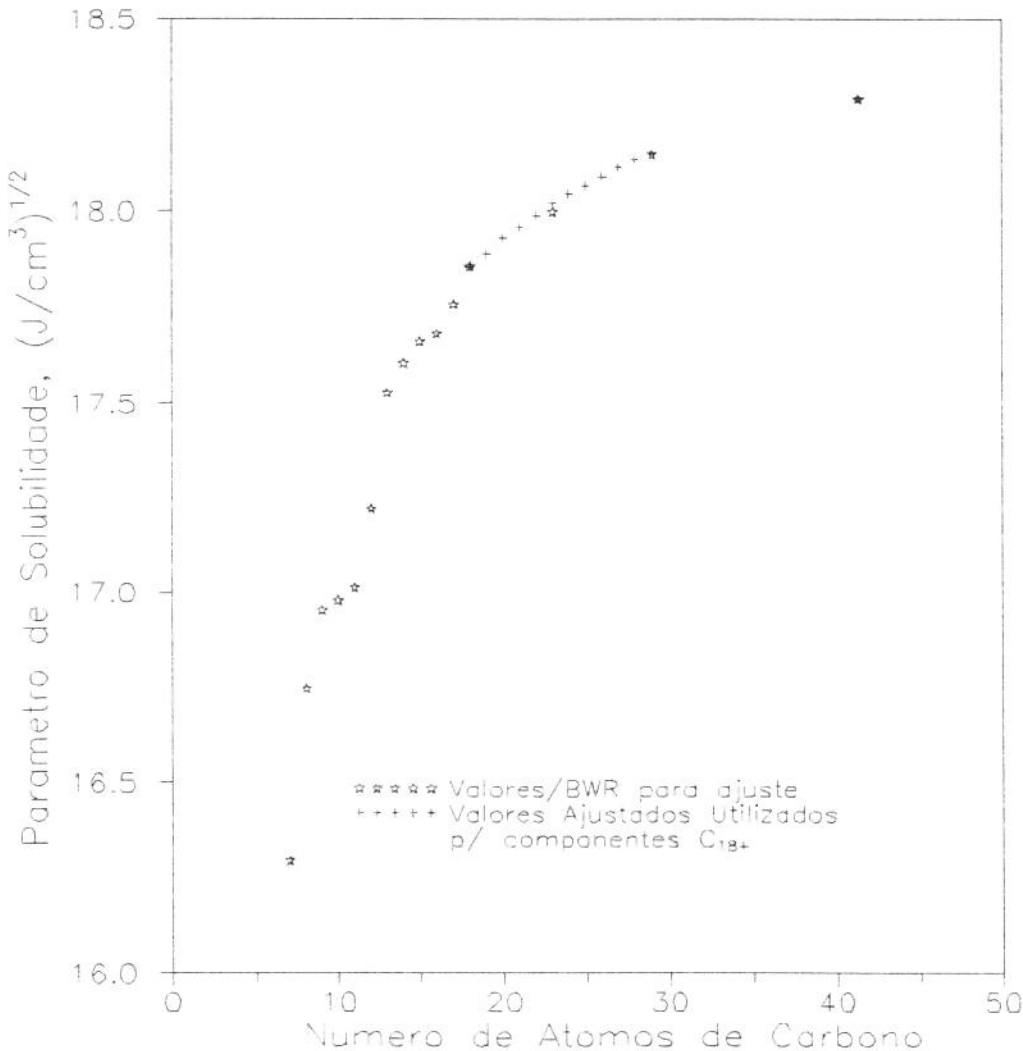


Fig. G-8. Gráfico para ajuste dos parâmetros de solubilidade dos componentes da Mistura 4 à seus números de átomos de carbono para a obtenção dos valores relativos aos componentes pesados à 298.15 K

Esse processo de extrapolação de volumes e parâmetros de solubilidade para os componentes pesados da Mistura 4 produziu os resultados apresentados na Tabela G-8, mostrada abaixo. Os valores dessas propriedades assim obtidos foi utilizado em conjunto com os fornecidos através de cálculo direto pela equação de B-W-R para os componentes mais leves da mistura (à 298.15 K) na obtenção de seus coeficientes de atividade, segundo as teorias das soluções poliméricas e regulares.

Tabela G-8. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 4 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação

Fração	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade [(J/cm ³) ^{1/2}]
C ₁₈	265.08	17.855
C ₁₉	277.62	17.890
C ₂₀	289.96	17.930
C ₂₁	302.07	17.960
C ₂₂	313.92	17.990
C ₂₃	325.48	18.020
C ₂₄	336.71	18.045
C ₂₅	347.60	18.065
C ₂₆	358.12	18.090
C ₂₇	368.22	18.115
C ₂₈	377.89	18.135
C ₂₉	387.10	18.150
C ₃₀₊	451.44	18.292

Mistura 5

À semelhança do processo desenvolvido para a Mistura 4, para essa mistura também começaremos por avaliar que componentes se apresentarão sólidos à temperatura de referência - 298.15 K. Como essa mistura também possui um elevado teor de parafina (vide Tabela VII-7), as temperaturas de fusão de suas frações também serão avaliadas pela eq. (V-1). Esses componentes, também para essa mistura, correspondem àqueles mais pesados do que o C_{17} , com temperaturas de fusão superiores à 300 K. À seguir, é desenvolvido o processo de extrapolação dos volumes e parâmetros de solubilidade desses componentes pesados para essa mistura.

Tabela G-9. Temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 5, calculadas pela eq. (VI-1), ou fornecidas pela literatura [45,56].

Componente	Temperatura de Fusão (K)	Componente	Temperatura de Fusão (K)
$\geq C_4$	86.0	C_{13}	265.17
C_5	143.0	C_{14}	272.12
C_6	143.0	C_{15}	279.40
C_7	169.08	C_{16}	286.30
C_8	186.97	C_{17}	294.42
C_9	208.10	C_{18}	300.35
C_{10}	227.47	C_{19}	305.00
C_{11}	242.08	C_{20+}	346.05
C_{12}	254.22		

Verificando as temperaturas de fusão dos componentes da Mistura 5 fornecidas na Tabela G-9 acima, verificamos que nela existem apenas três componentes que necessitarão ter seus volumes e parâmetros de solubilidade avaliados através de uma extrapolação de seus comportamentos à temperaturas mais elevadas. O processo de extrapolação dos

volumes e parâmetros de solubilidade desses três componentes pesados da Mistura 5 - C_{18} , C_{19} e C_{20+} , produziu resultados que são apresentados na Tabela G-10 à seguir. Como foi feito para a Mistura 4, esses valores serão utilizados no cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes dessa mistura, em conjunto com os referentes aos componentes abaixo de C_{18} , calculados diretamente pela equação de B-W-R à 25 °C (298.15 K). Isso para cada uma das teorias que é utilizada para representar a não idealidade do sistema.

Tabela G-10. Volumes e parâmetros de solubilidade dos componentes da fração C_{18+} da Mistura 5 à 298.15 K, obtidos através de extrapolação

Fração	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade [$(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$]
C_{18}	276.31	17.585
C_{19}	282.85	17.743
C_{20+}	404.47	18.300

APÊNDICE H

Resultados do Cálculo da T.P.P. das Misturas

Nesse Apêndice serão apresentados os resultados da simulação do comportamento de fases sólido-líquido das misturas de petróleo analisadas nesse trabalho. Esses cálculos numéricos foram realizados em computador, sendo apresentados apenas os resultados obtidos no cálculo das temperaturas de precipitação da parafina para cada mistura de acordo com cada modelo/teoria apresentado, incluindo aqueles referentes à metodologia sugerida por Chung [11], utilizando a teoria das soluções poliméricas.

Os resultados a serem apresentados consistirão da composição do primeiro cristal, precipitado à T.P.P., além das propriedades dos componentes cujo comportamento é considerado não-ideal pelo modelo utilizado. Isto é, segundo o modelo ideal, será apresentada apenas a composição calculada segundo esse modelo/teoria para o primeiro cristal. Segundo o modelo que considera apenas a fase líquida como sendo não-ideal, além da composição do primeiro cristal precipitado, serão apresentadas as propriedades dos componentes da fase líquida, que são seus volumes, parâmetros de solubilidade e coeficientes de atividade. Como os coeficientes de atividade dos componentes da fase sólida - considerada ideal - são unitários, os referentes aos componentes na fase líquida serão os responsáveis diretos pelo desvio do comportamento ideal [vide eq. (III-29)]. Finalmente, segundo o modelo que considera ambas as fases não-ideais, serão apresentados os volumes - que são, por hipótese, iguais em ambas as fases, os parâmetros de solubilidade e os coeficientes de atividade nas fases líquida e sólida. Segundo a mesma eq. (III-29), a razão entre esses dois últimos parâmetros citados - que é também apresentada, é que expressará o desvio do comportamento ideal para cada componente de uma determinada mistura.

Mistura 1

Nas Tabelas H-1, H-2 , H-3 e H-4 à seguir são apresentados os dados relativos ao primeiro cristal formado e aos componentes não-ideais da mistura, de acordo com cada modelo/teoria utilizado para representar seu comportamento de fases S-L.

Tabela H-1. Composição do 1º cristal formado na Mistura 1 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal ($T.P.P._{calc} = 46.7 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Componente	Fração Molar
C ₃	0.00001
C ₄	0.00008
C ₅	0.00007
C ₆	0.00002
C ₇	0.00003
C ₈	0.00016
C ₉	0.00046
C ₁₀	0.00081
C ₁₁	0.00151
C ₁₂	0.00244
C ₁₃	0.00303
C ₁₄	0.00407
C ₁₅	0.00557
C ₁₆	0.00575
C ₁₇	0.00766
C ₁₈	0.00759
C ₁₉	0.00688
C ₂₀	0.00818
C ₂₁	0.00795
C ₂₂	0.00898
C ₂₃	0.01169
C ₂₄	0.01091
C ₂₅	0.01037
C ₂₆	0.01028
C ₂₇	0.01155
C ₂₈	0.01157
C ₂₉	0.01456
C ₃₀	0.01992
C ₃₁₊	0.82778
Total	1.00000

Tabela H-2. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria as soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung [11] (T.P.P.^{calc}= 46.9 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00001	95.00	11.867	1.8730
C ₄	0.00012	107.00	13.094	1.4251
C ₅	0.00009	121.00	13.708	1.3602
C ₆	0.00001	127.00	14.526	1.1068
C ₇	0.00003	137.36	15.027	1.0409
C ₈	0.00017	149.58	15.290	1.0480
C ₉	0.00048	164.76	15.578	1.0524
C ₁₀	0.00095	178.52	15.810	1.0533
C ₁₁	0.00157	192.00	16.015	1.0520
C ₁₂	0.00254	206.23	16.211	1.0489
C ₁₃	0.00315	220.20	16.387	1.0448
C ₁₄	0.00420	234.90	16.556	1.0396
C ₁₅	0.00571	250.31	16.720	1.0336
C ₁₆	0.00586	265.47	16.868	1.0276
C ₁₇	0.00777	279.47	16.995	1.0220
C ₁₈	0.00766	292.37	17.105	1.0171
C ₁₉	0.00691	303.30	17.193	1.0131
C ₂₀	0.00819	314.12	17.276	1.0093
C ₂₁	0.00792	328.40	17.380	1.0047
C ₂₂	0.00893	336.35	17.436	1.0024
C ₂₃	0.01158	346.89	17.507	0.9996
C ₂₄	0.01078	357.33	17.574	0.9971
C ₂₅	0.01022	368.55	17.644	0.9948
C ₂₆	0.01011	378.83	17.706	0.9931
C ₂₇	0.01135	388.18	17.760	0.9918
C ₂₈	0.01136	398.32	17.817	0.9907
C ₂₉	0.01428	406.71	17.862	0.9901
C ₃₀	0.01953	416.72	17.915	0.9897
C ₃₁₊	0.82855	532.85	18.427	1.0121

Volume Médio Molar: $V_m^L = 331.55 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.577 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-3. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R ($T.P.P. \text{ calc} = 46.2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Componente	Fração Molar	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade ($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00001	90.67	12.354	1.9909
C ₄	0.00014	103.88	13.393	1.6745
C ₅	0.00010	117.92	14.154	1.5148
C ₆	0.00002	113.69	15.851	0.9288
C ₇	0.00003	127.41	16.143	0.9572
C ₈	0.00016	139.27	16.378	0.9736
C ₉	0.00046	152.67	16.622	0.9858
C ₁₀	0.00091	165.01	16.828	0.9928
C ₁₁	0.00152	177.25	17.019	0.9968
C ₁₂	0.00247	189.38	17.192	0.9993
C ₁₃	0.00308	200.74	17.341	1.0006
C ₁₄	0.00413	212.52	17.481	1.0015
C ₁₅	0.00566	224.73	17.612	1.0020
C ₁₆	0.00584	236.74	17.728	1.0022
C ₁₇	0.00779	247.84	17.821	1.0022
C ₁₈	0.00771	257.14	17.891	1.0018
C ₁₉	0.00698	265.97	17.952	1.0011
C ₂₀	0.00830	274.51	18.121	1.0002
C ₂₁	0.00807	283.38	18.196	1.0005
C ₂₂	0.00912	291.92	18.262	1.0009
C ₂₃	0.01188	300.15	18.321	1.0013
C ₂₄	0.01109	308.07	18.373	1.0015
C ₂₅	0.01055	315.69	18.419	1.0016
C ₂₆	0.01045	323.02	18.458	1.0012
C ₂₇	0.01173	330.06	18.493	1.0006
C ₂₈	0.01175	336.83	18.523	0.9996
C ₂₉	0.01178	342.33	18.550	0.9990
C ₃₀	0.02017	349.56	18.572	0.9966
C ₃₁₊	0.82513	393.11	18.711	0.9803

Volume Médio Molar: $V_m^L = 268.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 18.058 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Tabela H-4. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 1, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R (T.P.P. calc= 45.5 °C)

Comp.	Fração Molar	Volume, cm ³ /mol	Parâmetro de Solubilidade (fase líquida) (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade (fase líquida)	Parâmetro de Solubilidade (fase sólida) (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade (fase sólida)	Razão, $\frac{\delta_i^L}{\delta_i^S}$
C ₃	0.00000	90.67	12.354	3.0472	13.606	7.14x10 ⁷	4.27x10 ⁻⁸
C ₄	0.00000	103.88	13.393	2.3484	13.606	9.96x10 ⁸	2.36x10 ⁻⁸
C ₅	0.00000	117.92	14.154	1.9712	15.590	3.36x10 ⁸	5.87x10 ⁻⁹
C ₆	0.00000	123.03	15.851	1.2326	16.634	2.65x10 ⁷	4.64x10 ⁻⁸
C ₇	0.00000	125.41	16.143	1.1929	18.373	8.56x10 ⁶	1.39x10 ⁻⁸
C ₈	0.00000	139.27	16.378	1.1601	20.021	1.86x10 ⁶	6.24x10 ⁻⁷
C ₉	0.00000	152.67	16.622	1.1263	21.511	4.91x10 ⁵	2.29x10 ⁻⁶
C ₁₀	0.00000	165.01	16.828	1.0988	22.832	1.32x10 ⁵	8.33x10 ⁻⁶
C ₁₁	0.00000	177.25	17.019	1.0749	24.032	3.82x10 ⁴	2.81x10 ⁻⁵
C ₁₂	0.00000	189.38	17.192	1.0551	25.125	1.20x10 ⁴	8.76x10 ⁻⁵
C ₁₃	0.00000	200.74	17.341	1.0398	26.121	4.04x10 ³	2.57x10 ⁻⁴
C ₁₄	0.00000	212.52	17.481	1.0271	27.045	1.49x10 ³	6.88x10 ⁻⁴
C ₁₅	0.00001	224.73	17.612	1.0171	27.906	6.00x10 ²	1.70x10 ⁻³
C ₁₆	0.00002	236.74	17.728	1.0098	28.705	2.59x10 ²	3.90x10 ⁻³
C ₁₇	0.00007	247.84	17.821	1.0053	29.439	1.19x10 ²	8.42x10 ⁻³
C ₁₈	0.00014	257.14	17.891	1.0027	30.115	58.477	0.0171
C ₁₉	0.00023	265.97	17.952	1.0011	30.747	30.762	0.0325
C ₂₀	0.00056	274.51	18.121	1.0004	31.459	15.281	0.0655
C ₂₁	0.00092	283.38	18.196	1.0020	32.050	9.0535	0.1107
C ₂₂	0.00164	291.92	18.262	1.0046	32.609	5.7285	0.1754
C ₂₃	0.00318	300.15	18.321	1.0079	33.138	3.8534	0.2616
C ₂₄	0.00419	308.07	18.373	1.0116	33.640	2.7475	0.3682
C ₂₅	0.00531	315.69	18.419	1.0156	34.118	2.0690	0.4909
C ₂₆	0.00666	323.02	18.458	1.0197	34.572	1.6414	0.6212
C ₂₇	0.00903	330.06	18.493	1.0239	35.007	1.3657	0.7497
C ₂₈	0.01044	336.83	18.523	1.0279	35.421	1.1889	0.8645
C ₂₉	0.01453	342.33	18.550	1.0317	35.820	1.0793	0.9560
C ₃₀	0.02111	349.46	18.572	1.0355	36.200	1.0200	1.0152
C ₃₁₊	0.92197	393.11	18.711	1.0653	36.686	1.0014	1.0638

Volume Médio Molar (fase líquida): $V_m^L = 268.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Volume Médio Molar (fase sólida): $V_m^S = 388.37 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase líquida): $\delta_m^L = 18.058 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase sólida): $\delta_m^S = 36.588 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Mistura 2

Nas Tabelas H-5, H-6 , H-7 e H-8 à seguir são apresentados os dados relativos ao primeiro cristal formado e aos componentes não-ideais da mistura, de acordo com cada modelo/teoria utilizado para representar seu comportamento de fases S-L.

Tabela H-5. Composição do 1º cristal formado na Mistura 2 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal (T.P.P.^{calc}= 48.2 °C)

Componente	Fração Molar
C ₃	0.00000
C ₄	0.00008
C ₅	0.00008
C ₆	0.00002
C ₇	0.00003
C ₈	0.00019
C ₉	0.00054
C ₁₀	0.00111
C ₁₁	0.00181
C ₁₂	0.00287
C ₁₃	0.00354
C ₁₄	0.00463
C ₁₅	0.00630
C ₁₆	0.00648
C ₁₇	0.00868
C ₁₈	0.00852
C ₁₉	0.00763
C ₂₀	0.00896
C ₂₁	0.00833
C ₂₂	0.00963
C ₂₃	0.01210
C ₂₄	0.00920
C ₂₅	0.00937
C ₂₆	0.00942
C ₂₇	0.01011
C ₂₈	0.01001
C ₂₉	0.01178
C ₃₀	0.01254
C ₃₁₊	0.83604
Total	1.00000

Tabela H-6. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria as soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung [11] (T.P.P.^{calc}= 49.4 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00000	95.00	11.867	1.8733
C ₄	0.00011	107.00	13.094	1.4459
C ₅	0.00011	121.00	13.708	1.3795
C ₆	0.00001	127.00	14.526	1.1240
C ₇	0.00003	137.36	15.027	1.0569
C ₈	0.00020	149.58	15.290	1.0632
C ₉	0.00056	164.76	15.578	1.0665
C ₁₀	0.00115	178.52	15.810	1.0663
C ₁₁	0.00186	192.00	16.015	1.0639
C ₁₂	0.00295	206.23	16.211	1.0596
C ₁₃	0.00361	220.20	16.387	1.0543
C ₁₄	0.00469	234.90	16.556	1.0478
C ₁₅	0.00633	250.31	16.720	1.0404
C ₁₆	0.00647	265.47	16.868	1.0330
C ₁₇	0.00859	279.47	16.995	1.0292
C ₁₈	0.00838	292.37	17.105	1.0201
C ₁₉	0.00747	303.30	17.193	1.0150
C ₂₀	0.00872	314.12	17.276	1.0103
C ₂₁	0.00805	328.40	17.380	1.0044
C ₂₂	0.00929	336.35	17.436	1.0014
C ₂₃	0.01161	346.89	17.507	0.9976
C ₂₄	0.00880	357.33	17.574	0.9942
C ₂₅	0.00892	368.55	17.644	0.9908
C ₂₆	0.00895	378.83	17.706	0.9881
C ₂₇	0.00958	388.18	17.760	0.9860
C ₂₈	0.00946	398.32	17.817	0.9839
C ₂₉	0.01111	406.71	17.862	0.9825
C ₃₀	0.01181	416.72	17.915	0.9812
C ₃₁₊	0.84116	650.28	18.815	1.0552

Volume Médio Molar: $V_m^L = 321.29 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.575 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-7. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R (T.P.P.^{calc}= 48.4 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00000	90.67	12.354	1.9204
C ₄	0.00012	103.81	13.412	1.6084
C ₅	0.00012	118.05	14.141	1.4762
C ₆	0.00002	115.55	15.713	0.9623
C ₇	0.00003	129.51	16.008	0.9877
C ₈	0.00019	141.60	16.241	1.0017
C ₉	0.00054	155.25	16.486	1.0106
C ₁₀	0.00112	167.83	16.693	1.0145
C ₁₁	0.00183	180.31	16.885	1.0154
C ₁₂	0.00290	192.68	17.058	1.0149
C ₁₃	0.00357	204.26	17.208	1.0134
C ₁₄	0.00466	216.26	17.348	1.0114
C ₁₅	0.00633	228.71	17.481	1.0090
C ₁₆	0.00650	240.95	17.597	1.0065
C ₁₇	0.00867	252.25	17.691	1.0038
C ₁₈	0.00849	261.74	17.762	1.0013
C ₁₉	0.00759	270.74	17.823	0.9986
C ₂₀	0.00889	281.45	18.016	0.9964
C ₂₁	0.00825	290.76	18.104	0.9957
C ₂₂	0.00954	299.73	18.184	0.9955
C ₂₃	0.01199	308.35	18.258	0.9959
C ₂₄	0.00913	316.64	18.325	0.9966
C ₂₅	0.09302	324.59	18.386	0.9975
C ₂₆	0.00936	332.21	18.442	0.9988
C ₂₇	0.01006	339.50	18.491	0.9998
C ₂₈	0.00997	346.46	18.536	1.0009
C ₂₉	0.01192	353.11	18.576	1.0172
C ₃₀	0.01251	359.43	18.611	1.0025
C ₃₁₊	0.83639	424.80	18.904	1.0060

Volume Médio Molar: $V_m^L = 254.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.893 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-8. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 2, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R ($T.P.P.^{calc} = 49.2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Comp.	Fração Molar	Volume, cm^3/mol	Parâmetro de Solubilidade (fase líquida) $(\text{J}/\text{cm}^6)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase líquida)	Parâmetro de Solubilidade (fase sólida) $(\text{J}/\text{cm}^6)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase sólida)	Razão, $\frac{\delta_i^L}{\delta_i^S}$
C ₃	0.00000	90.67	12.354	2.8259	13.606	8.16×10^7	3.46×10^{-8}
C ₄	0.00000	103.81	13.412	2.1780	13.606	1.14×10^9	1.91×10^{-9}
C ₅	0.00000	118.05	14.141	1.8596	15.590	4.11×10^8	4.53×10^{-9}
C ₆	0.00000	123.00	15.713	1.2277	16.634	4.19×10^7	2.93×10^{-8}
C ₇	0.00000	129.51	16.008	1.1876	18.238	1.73×10^7	6.86×10^{-8}
C ₈	0.00000	141.60	16.241	1.1551	19.884	3.74×10^6	3.09×10^{-7}
C ₉	0.00000	155.25	16.486	1.1216	21.375	9.83×10^5	1.14×10^{-6}
C ₁₀	0.00000	167.83	16.693	1.0944	22.697	2.60×10^5	4.20×10^{-6}
C ₁₁	0.00000	180.31	16.885	1.0708	23.898	7.41×10^4	1.44×10^{-5}
C ₁₂	0.00000	192.68	17.058	1.0515	24.991	2.29×10^4	4.59×10^{-5}
C ₁₃	0.00000	204.26	17.208	1.0365	25.988	7.49×10^3	1.38×10^{-4}
C ₁₄	0.00000	216.26	17.348	1.0243	26.913	2.70×10^3	3.80×10^{-4}
C ₁₅	0.00001	228.71	17.481	1.0146	27.775	1.06×10^3	9.61×10^{-4}
C ₁₆	0.00001	240.95	17.597	1.0080	28.574	4.43×10^2	2.27×10^{-3}
C ₁₇	0.00004	252.25	17.691	1.0039	29.310	1.98×10^2	5.07×10^{-3}
C ₁₈	0.00009	261.74	17.762	1.0017	29.985	94.039	0.0165
C ₁₉	0.00015	270.75	17.823	1.0005	30.618	47.846	0.0209
C ₂₀	0.00038	281.45	18.016	1.0016	31.354	22.672	0.0442
C ₂₁	0.00063	290.76	18.104	1.0048	31.958	12.795	0.0785
C ₂₂	0.00122	299.73	18.184	1.0095	32.531	7.7193	0.1308
C ₂₃	0.00240	308.35	18.258	1.0154	33.075	4.9580	0.2048
C ₂₄	0.00269	316.64	18.335	1.0223	33.592	3.3857	0.3019
C ₂₅	0.00381	324.59	18.386	1.0299	34.085	2.4495	0.4204
C ₂₆	0.00506	332.21	18.442	1.0381	34.556	1.8716	0.5547
C ₂₇	0.00679	339.50	18.491	1.0463	35.005	1.5076	0.6940
C ₂₈	0.00801	346.46	18.536	1.0549	35.434	1.2747	0.8276
C ₂₉	0.01076	355.11	18.576	1.0601	35.846	1.1218	0.9449
C ₃₀	0.01245	359.43	18.611	1.0716	36.239	1.0437	1.0267
C ₃₁₊	0.94550	424.80	18.904	1.1759	36.879	1.0009	1.1748

Volume Médio Molar (fase líquida): $V_m^L = 254.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Volume Médio Molar (fase sólida): $V_m^S = 420.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase líquida): $\delta_m^L = 17.893 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase sólida): $\delta_m^S = 36.804 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Mistura 3

Nas Tabelas H-9, H-10, H-11 e H-12 à seguir são apresentados os dados relativos ao primeiro cristal formado e aos componentes não-ideais da mistura, de acordo com cada modelo/teoria utilizado para representar seu comportamento de fases S-L.

Tabela H-9. Composição do 1º cristal formado na Mistura 3 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal ($T.P.P._{calc} = 50.5 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Componente	Fração Molar
C ₃	0.00000
C ₄	0.00005
C ₅	0.00005
C ₆	0.00001
C ₇	0.00058
C ₈	0.00192
C ₉	0.00308
C ₁₀	0.00419
C ₁₁	0.00647
C ₁₂	0.00680
C ₁₃	0.00863
C ₁₄	0.00944
C ₁₅	0.01237
C ₁₆	0.01154
C ₁₇	0.01489
C ₁₈	0.01523
C ₁₉	0.01248
C ₂₀	0.01544
C ₂₁	0.01688
C ₂₂	0.01466
C ₂₃	0.01604
C ₂₄	0.01566
C ₂₅	0.01649
C ₂₆	0.01732
C ₂₇	0.01883
C ₂₈	0.01781
C ₂₉	0.01857
C ₃₀	0.01768
C ₃₁₊	0.70687
Total	1.00000

Tabela H-10. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria as soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung [11] (T.P.P.^{calc}= 52.5 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00000	95.00	11.867	1.7997
C ₄	0.00006	107.00	13.094	1.3891
C ₅	0.00006	121.00	13.708	1.3248
C ₆	0.00000	127.00	14.526	1.0978
C ₇	0.00058	137.36	15.027	1.0382
C ₈	0.00191	149.58	15.290	1.0429
C ₉	0.00307	164.76	15.578	1.0484
C ₁₀	0.00416	178.52	15.810	1.0439
C ₁₁	0.00640	192.00	16.015	1.0412
C ₁₂	0.00669	206.23	16.211	1.0370
C ₁₃	0.00843	220.20	16.387	1.0320
C ₁₄	0.00916	234.90	16.556	1.0263
C ₁₅	0.01191	250.31	16.720	1.0201
C ₁₆	0.01103	265.47	16.868	1.0141
C ₁₇	0.01414	279.47	16.995	1.0087
C ₁₈	0.01438	292.37	17.105	1.0042
C ₁₉	0.01173	303.30	17.193	1.0006
C ₂₀	0.01445	314.12	17.276	0.9974
C ₂₁	0.01572	328.40	17.380	0.9937
C ₂₂	0.01361	340.76	17.466	0.9910
C ₂₃	0.01484	352.12	17.541	0.9890
C ₂₄	0.01446	363.39	17.612	0.9875
C ₂₅	0.01519	375.41	17.686	0.9864
C ₂₆	0.01594	387.34	17.755	0.9860
C ₂₇	0.01731	400.00	17.826	0.9858
C ₂₈	0.01637	411.72	17.889	0.9864
C ₂₉	0.01709	423.36	17.949	0.9876
C ₃₀	0.01628	434.90	18.007	0.9893
C ₃₁₊	0.72504	629.41	18.753	1.1088

Volume Médio Molar: $V_m^L = 292.10 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.301 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-11. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R (T.P.P.^{calc}= 50.2 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
C ₃	0.00000	90.67	12.354	1.3144
C ₄	0.00006	104.33	13.280	1.1902
C ₅	0.00005	118.07	14.087	1.0891
C ₆	0.00001	127.62	14.879	0.9725
C ₇	0.00058	143.27	15.174	0.9952
C ₈	0.00194	156.95	15.408	1.0070
C ₉	0.00314	172.22	15.651	1.0141
C ₁₀	0.00428	186.39	15.858	1.0161
C ₁₁	0.00660	200.46	16.049	1.0155
C ₁₂	0.00693	214.41	16.222	1.0137
C ₁₃	0.00877	227.48	16.372	1.0113
C ₁₄	0.00957	241.01	16.514	1.0086
C ₁₅	0.01251	255.05	16.648	1.0058
C ₁₆	0.01164	268.84	16.767	1.0030
C ₁₇	0.01498	281.59	16.866	1.0003
C ₁₈	0.01530	290.43	17.003	0.9987
C ₁₉	0.01253	301.68	17.100	0.9980
C ₂₀	0.01550	312.59	17.189	0.9980
C ₂₁	0.01696	323.14	17.269	0.9985
C ₂₂	0.01474	333.35	17.341	0.9992
C ₂₃	0.01614	343.23	17.405	0.9999
C ₂₄	0.01577	352.77	17.462	1.0006
C ₂₅	0.01662	361.99	17.513	1.0012
C ₂₆	0.01746	370.89	17.558	1.0014
C ₂₇	0.01898	379.48	17.597	1.0012
C ₂₈	0.01794	387.76	17.632	1.0007
C ₂₉	0.01869	395.74	17.661	0.9993
C ₃₀	0.01776	403.42	17.687	0.9977
C ₃₁₊	0.70445	496.09	18.000	0.9895

Volume Médio Molar: $V_m^L = 274.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 16.945 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-12. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 3, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R ($T.P.P.^{calc} = 49.4 \text{ }^\circ\text{C}$)

Comp.	Fração Molar	Volume, cm^3/mol	Parâmetro de Solubilidade (fase líquida) $(\text{J}/\text{cm}^6)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase líquida)	Parâmetro de Solubilidade (fase sólida) $(\text{J}/\text{cm}^6)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase sólida)	Razão, $\frac{\delta_i^L}{\delta_i^S}$
C ₃	0.00000	90.67	12.354	2.8259	13.606	1.85×10^7	1.10×10^{-7}
C ₄	0.00000	104.33	13.280	2.1780	13.606	2.30×10^8	7.32×10^{-9}
C ₅	0.00000	118.07	14.087	1.8596	15.590	7.08×10^7	2.02×10^{-8}
C ₆	0.00000	127.62	14.879	1.2277	16.634	4.30×10^7	2.85×10^{-8}
C ₇	0.00000	143.27	15.174	1.1876	17.404	7.86×10^7	1.51×10^{-8}
C ₈	0.00000	156.85	15.408	1.1551	19.051	1.48×10^7	7.78×10^{-8}
C ₉	0.00000	172.22	15.651	1.1216	20.540	3.45×10^6	3.23×10^{-7}
C ₁₀	0.00000	186.39	15.858	1.0944	21.862	8.05×10^5	1.35×10^{-6}
C ₁₁	0.00000	200.46	16.049	1.0708	23.062	2.04×10^5	5.21×10^{-6}
C ₁₂	0.00000	214.41	16.222	1.0515	24.156	5.60×10^4	1.86×10^{-5}
C ₁₃	0.00000	227.48	16.372	1.0365	25.153	1.64×10^4	6.26×10^{-5}
C ₁₄	0.00000	241.01	16.514	1.0243	26.079	5.32×10^3	1.91×10^{-4}
C ₁₅	0.00001	255.05	16.648	1.0146	26.943	1.89×10^3	5.33×10^{-4}
C ₁₆	0.00002	268.84	16.767	1.0080	27.745	7.24×10^2	1.39×10^{-3}
C ₁₇	0.00005	281.53	16.866	1.0039	28.485	2.97×10^2	3.37×10^{-3}
C ₁₈	0.00014	290.43	17.003	1.0017	29.226	1.16×10^2	8.66×10^{-3}
C ₁₉	0.00024	301.68	17.100	1.0005	29.895	5.39×10	0.0186
C ₂₀	0.00059	312.59	17.189	1.0016	30.527	2.71×10	0.0371
C ₂₁	0.00121	323.14	17.269	1.0048	31.123	1.47×10	0.0688
C ₂₂	0.00181	333.35	17.341	1.0095	31.688	8.597	0.1186
C ₂₃	0.00318	343.23	17.405	1.0154	32.222	5.380	0.1910
C ₂₄	0.00469	352.77	17.462	1.0223	32.729	3.594	0.2882
C ₂₅	0.00702	361.99	17.513	1.0299	33.212	2.554	0.4090
C ₂₆	0.00987	370.89	17.558	1.0381	33.672	1.924	0.5474
C ₂₇	0.01359	379.48	17.597	1.0463	34.111	1.532	0.6930
C ₂₈	0.01546	387.76	17.632	1.0549	34.53	1.285	0.8331
C ₂₉	0.01844	395.74	17.661	1.0601	34.931	1.132	0.9528
C ₃₀	0.01919	403.42	17.687	1.0716	35.315	1.043	1.0411
C ₃₁₊	0.90452	496.09	18.000	1.1759	35.975	1.003	1.2248

Volume Médio Molar (fase líquida): $V_m^L = 274.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Volume Médio Molar (fase sólida): $V_m^S = 485.18 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase líquida): $\delta_m^L = 16.945 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase sólida): $\delta_m^S = 35.847 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Mistura 4

Nas Tabelas H-13, H-14, H-15 e H-16 à seguir são apresentados os dados relativos ao primeiro cristal formado e aos componentes não-ideais da Mistura 4, conforme o cálculo desenvolvido de acordo com cada uma das formas apresentada na Tabela IX-5 para obter as T.P.P.'s das misturas de petróleo no presente trabalho.

Tabela H-13. Composição do 1º cristal formado na Mistura 4 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal (T.P.P.^{calc}= 44.8 °C)

Componente	Fração Molar
$\geq C_4$	0.00001
C_5	0.00009
C_6	0.00002
C_7	0.00058
C_8	0.00148
C_9	0.00230
C_{10}	0.00358
C_{11}	0.00381
C_{12}	0.00608
C_{13}	0.00636
C_{14}	0.01305
C_{15}	0.01555
C_{16}	0.00927
C_{17}	0.02228
C_{18}	0.02231
C_{19}	0.02157
C_{20}	0.01823
C_{21}	0.02357
C_{22}	0.02427
C_{23}	0.02871
C_{24}	0.02899
C_{25}	0.02788
C_{26}	0.02965
C_{27}	0.02188
C_{28}	0.03026
C_{29}	0.03687
C_{30+}	0.60132
Total	1.00000

Tabela H-14. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria as soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung [11] (T.P.P._{calc}= 46.1 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
≥C ₄	0.00002	95.00	11.867	1.8048
C ₅	0.00012	121.00	13.708	1.3206
C ₆	0.00001	127.00	14.526	1.0943
C ₇	0.00058	131.70	14.894	1.0317
C ₈	0.00149	145.17	15.199	1.0374
C ₉	0.00232	159.39	15.480	1.0396
C ₁₀	0.00360	176.42	15.776	1.0386
C ₁₁	0.00381	192.00	16.015	1.0353
C ₁₂	0.00604	208.24	16.237	1.0304
C ₁₃	0.00629	220.20	16.387	1.0262
C ₁₄	0.01283	234.90	16.556	1.0209
C ₁₅	0.01519	249.36	16.710	1.0155
C ₁₆	0.00902	258.87	16.805	1.0121
C ₁₇	0.02151	279.47	16.995	1.0052
C ₁₈	0.02144	292.37	17.105	1.0015
C ₁₉	0.02066	302.39	17.186	0.9989
C ₂₀	0.01744	307.82	17.228	0.9976
C ₂₁	0.02246	322.18	17.336	0.9947
C ₂₂	0.02307	325.48	17.430	0.9927
C ₂₃	0.02723	349.51	17.524	0.9913
C ₂₄	0.02747	362.52	17.607	0.9907
C ₂₅	0.02640	372.85	17.670	0.9907
C ₂₆	0.02808	381.39	17.721	0.9911
C ₂₇	0.02074	397.48	17.812	0.9927
C ₂₈	0.02873	409.22	17.876	0.9946
C ₂₉	0.03508	420.87	17.936	0.9971
C ₃₀₊	0.61837	563.52	18.539	1.0815

Volume Médio Molar: $V_m^L = 287.37 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.226 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-15. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções poliméricas, utilizando a equação de B-W-R ($T.P.P. calc = 42.1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Componente	Fração Molar	Volume (cm^3/mol)	Parâmetro de Solubilidade ($\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade
$\geq C_4$	0.00002	90.67	12.354	1.8202
C_5	0.00014	117.92	14.154	1.3933
C_6	0.00002	123.00	15.187	1.0880
C_7	0.00055	125.07	16.298	0.8958
C_8	0.00139	133.12	16.748	0.8807
C_9	0.00223	146.51	16.953	0.9062
C_{10}	0.00362	161.86	16.981	0.9435
C_{11}	0.00397	177.33	17.015	0.9729
C_{12}	0.00637	188.53	17.227	0.9746
C_{13}	0.00664	195.85	17.529	0.9701
C_{14}	0.01383	209.00	17.607	0.9818
C_{15}	0.01666	223.18	17.664	0.9913
C_{16}	0.01001	238.14	17.684	0.9975
C_{17}	0.02431	260.11	17.463	1.0056
C_{18}	0.02428	265.08	17.855	1.0017
C_{19}	0.02346	277.62	17.890	1.0002
C_{20}	0.01979	289.96	17.930	0.9975
C_{21}	0.02550	302.07	17.960	0.9930
C_{22}	0.02614	313.92	17.990	0.9874
C_{23}	0.03076	325.48	18.020	0.9811
C_{24}	0.03087	336.71	18.045	0.9738
C_{25}	0.02945	347.60	18.065	0.9657
C_{26}	0.03108	358.12	18.090	0.9578
C_{27}	0.02277	368.22	18.115	0.9498
C_{28}	0.03124	377.89	18.135	0.9415
C_{29}	0.03773	387.10	18.150	0.9328
C_{30+}	0.57717	451.44	18.292	0.8718

Volume Médio Molar: $V_m^L = 255.79 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.704 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Tabela H-16. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 4, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R ($T.P.P._{calc} = 38.5 \text{ }^\circ\text{C}$)

Comp.	Fração Molar	Volume, cm^3/mol	Parâmetro de Solubilidade (fase líquida) $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase líquida)	Parâmetro de Solubilidade (fase sólida) $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Coefficientes de Atividade (fase sólida)	Razão, $\frac{\delta_i^L}{\delta_i^S}$
$\geq C_4$	0.00000	90.67	12.354	2.7242	13.606	2.41×10^7	1.13×10^{-7}
C_5	0.00000	117.92	14.154	1.7748	15.590	8.90×10^7	1.99×10^{-8}
C_6	0.00000	123.00	15.187	1.3511	16.634	2.83×10^7	4.78×10^{-6}
C_7	0.00000	125.07	16.298	1.1002	18.528	1.39×10^6	7.93×10^{-7}
C_8	0.00000	133.12	16.748	1.0481	20.391	1.56×10^5	6.74×10^{-6}
C_9	0.00000	146.51	16.953	1.0325	21.842	4.77×10^4	2.17×10^{-5}
C_{10}	0.00000	161.86	16.981	1.0332	22.985	2.22×10^4	4.64×10^{-5}
C_{11}	0.00000	177.33	17.015	1.0330	24.028	1.02×10^4	1.01×10^{-4}
C_{12}	0.00000	188.53	17.227	1.0167	25.160	2.97×10^3	3.42×10^{-4}
C_{13}	0.00001	195.85	17.529	1.0023	26.309	7.24×10^2	1.38×10^{-3}
C_{14}	0.00005	209.00	17.607	1.0008	27.171	3.27×10^2	3.06×10^{-3}
C_{15}	0.00012	223.18	17.664	1.0001	27.958	1.62×10^2	6.18×10^{-3}
C_{16}	0.00013	238.14	17.684	1.0000	28.661	88.195	0.0113
C_{17}	0.00036	260.11	17.463	1.0058	29.082	75.254	0.0134
C_{18}	0.00115	265.08	17.855	1.0023	30.078	23.737	0.0422
C_{19}	0.00190	277.62	17.890	1.0037	30.685	13.907	0.0722
C_{20}	0.00264	289.96	17.930	1.0057	31.268	8.5063	0.1182
C_{21}	0.00528	307.07	17.960	1.0077	31.814	5.5170	0.1827
C_{22}	0.0803	313.92	17.990	1.0100	32.337	3.7563	0.2689
C_{23}	0.01336	325.48	18.020	1.0126	32.837	2.6861	0.3770
C_{24}	0.01799	336.71	18.045	1.0152	33.312	2.0239	0.5016
C_{25}	0.02191	347.60	18.065	1.0177	33.764	1.6044	0.6343
C_{26}	0.02822	358.12	18.090	1.0209	34.204	1.3303	0.7673
C_{27}	0.02409	368.22	18.115	1.0243	34.629	1.1569	0.8854
C_{28}	0.03669	377.89	18.135	1.0275	35.033	1.0553	0.9736
C_{29}	0.04702	387.10	18.150	1.0302	35.420	1.0073	1.0227
C_{30}	0.79105	451.44	18.292	1.0621	35.920	1.0137	1.0478

Volume Médio Molar (fase líquida): $V_m^L = 255.79 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Volume Médio Molar (fase sólida): $V_m^S = 432.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase líquida): $\delta_m^L = 17.704 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase sólida): $\delta_m^S = 35.641 \text{ (J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Mistura 5

Nas Tabelas H-17, H-18 , H-19 e H-20 à seguir são apresentados os dados relativos ao primeiro cristal formado e aos componentes não-ideais da mistura, de acordo com cada modelo/teoria utilizado para representar seu comportamento de fases S-L.

Tabela H-17. Composição do 1º cristal formado na Mistura 5 segundo cálculo efetuado através do modelo/teoria ideal (T.P.P.^{calc}= 38.1 °C)

Componente	Fração Molar
$\geq C_4$	0.00000
C_5	0.00055
C_6	0.00007
C_7	0.00159
C_8	0.00274
C_7	0.00404
C_{10}	0.00375
C_{11}	0.00522
C_{12}	0.00788
C_{13}	0.00920
C_{14}	0.00918
C_{15}	0.01252
C_{16}	0.01218
C_{17}	0.01426
C_{18}	0.01592
C_{19}	0.01623
C_{20+}	0.88465
Total	1.00000

Tabela H-18. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida na Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria as soluções poliméricas, utilizando as correlações de Chung [11] (T.P.P.^{calc}= 39.7 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
≥C ₄	0.00001	95.00	11.867	1.7821
C ₅	0.00069	121.00	13.708	1.3026
C ₆	0.00002	127.00	14.526	1.0938
C ₇	0.00159	138.48	15.053	1.0375
C ₈	0.00274	148.48	15.268	1.0377
C ₇	0.00402	162.62	15.540	1.0357
C ₁₀	0.00371	178.52	15.810	1.0311
C ₁₁	0.00513	193.02	16.030	1.0258
C ₁₂	0.00769	207.24	16.224	1.0201
C ₁₃	0.00891	222.17	16.410	1.0139
C ₁₄	0.00885	232.96	16.535	1.0096
C ₁₅	0.01200	245.53	16.670	1.0049
C ₁₆	0.01161	258.87	16.805	1.0004
C ₁₇	0.01351	276.69	16.970	0.9954
C ₁₈	0.01502	291.45	17.097	0.9922
C ₁₉	0.01527	304.20	17.200	0.9902
C ₂₀₊	0.88922	493.90	18.273	1.0655

Volume Médio Molar: $V_m^L = 250.47 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 16.903 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-19. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R (T.P.P.^{calc}= 37.1 °C)

Componente	Fração Molar	Volume (cm ³ /mol)	Parâmetro de Solubilidade (J/cm ³) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade
≥C ₄	0.00001	90.67	12.354	1.8202
C ₅	0.00073	117.92	14.154	1.3933
C ₆	0.00008	123.00	14.735	1.0880
C ₇	0.00157	130.68	15.933	0.8958
C ₈	0.00268	140.57	16.302	0.8807
C ₉	0.00398	153.11	16.597	0.9062
C ₁₀	0.00374	165.91	16.785	0.9435
C ₁₁	0.00534	182.82	16.776	0.9729
C ₁₂	0.00809	196.30	16.913	0.9746
C ₁₃	0.00942	204.64	17.193	0.9701
C ₁₄	0.00945	215.71	17.368	0.9818
C ₁₅	0.01292	230.40	17.425	0.9913
C ₁₆	0.01255	245.33	17.462	0.9975
C ₁₇	0.01451	263.50	17.366	1.0056
C ₁₈	0.01624	276.31	17.585	1.0017
C ₁₉	0.01672	282.85	17.743	1.0002
C ₂₀₊	0.88188	404.47	18.300	0.8718

Volume Médio Molar: $V_m^L = 222.62 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico: $\delta_m^L = 17.221 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Tabela H-20. Composição do 1º cristal formado, propriedades P-V-T e coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases na Mistura 5, segundo o cálculo efetuado através da teoria das soluções regulares, utilizando a equação de B-W-R (T.P.P.^{calc}= 40.8 °C)

Comp.	Fração Molar	Volume, cm ³ /mol	Parâmetro de Solubilidade (fase líquida) (J/cm ⁶) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade (fase líquida)	Parâmetro de Solubilidade (fase sólida) (J/cm ⁶) ^{1/2}	Coefficientes de Atividade (fase sólida)	Razão, $\frac{\delta_i^L}{\delta_i^S}$
≥C ₄	0.00000	90.67	12.354	2.2780	13.606	7.50x10 ⁴	3.04x10 ⁻⁵
C ₅	0.00002	117.92	14.154	1.5297	15.590	1.04x10 ⁵	1.47x10 ⁻⁵
C ₆	0.00000	123.00	15.735	1.3603	16.634	6.74x10 ⁴	2.02x10 ⁻⁵
C ₇	0.00000	130.68	15.933	1.0867	18.163	8.23x10 ³	1.32x10 ⁻⁴
C ₈	0.00000	140.57	16.302	1.0466	19.945	1.47x10 ³	7.12x10 ⁻⁴
C ₉	0.00001	153.11	16.597	1.0231	21.487	3.94x10 ²	2.59x10 ⁻³
C ₁₀	0.00003	165.91	16.785	1.0122	22.789	1.36x10 ²	7.44x10 ⁻³
C ₁₁	0.00007	182.82	16.776	1.0140	23.788	70.34	1.44x10 ⁻²
C ₁₂	0.00024	196.30	16.913	1.0072	24.846	30.30	3.32x10 ⁻²
C ₁₃	0.00072	204.64	17.193	1.0001	25.973	11.76	8.50x10 ⁻²
C ₁₄	0.00142	215.71	17.368	1.0018	26.932	5.964	0.1680
C ₁₅	0.00310	230.40	17.425	1.0037	27.719	3.727	0.2693
C ₁₆	0.00445	245.33	17.462	1.0054	28.439	2.528	0.3977
C ₁₇	0.00665	263.50	17.366	1.0021	28.985	1.974	0.5077
C ₁₈	0.01061	276.31	17.585	1.0141	29.808	1.394	0.7274
C ₁₉	0.01316	282.85	17.743	1.0300	30.538	1.125	0.9158
C ₂₀	0.95909	404.47	18.300	1.1977	31.638	1.001	1.1970

Volume Médio Molar (fase líquida): $V_m^L = 222.62 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Volume Médio Molar (fase sólida): $V_m^S = 398.79 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase líquida): $\delta_m^L = 17.221 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$

Parâmetro de Solubilidade Médio Volumétrico (fase sólida): $\delta_m^S = 31.580 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$