

ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE HIDROCARBONETOS PRESENTES NO PETRÓLEO UTILIZANDO CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

Epaminondas Gonzaga Lima Neto, gonzaga@ufs.br¹
Gabrielly Pereira da Silva, gabrielly@ufs.br¹
Sheyla dos Santos Almeida, sheyla-almeida@hotmail.com²
Rosivânia da Paixão Silva Oliveira, rosivania@ufs.br¹
José Jailton Marques, jjailton@ufs.br²
Gabriel Francisco da Silva, gabriel@ufs.br

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química, ¹Laboratório de Tecnologias Alternativas, ²Laboratório de Inovação Tecnológica, CEP 49400-00 São Cristóvão, Brasil.

***Resumo:** As características e propriedades de cada petróleo dependem de inúmeros fatores, principalmente da região de extração. Estas características estão intimamente ligadas à composição do óleo. Conhecer as propriedades do petróleo é de fundamental importância durante o projeto de dutos e equipamentos utilizados no refino daquele composto. Os métodos de estimativa por contribuição de grupo podem ser úteis na predição de propriedades de inúmeras classes de compostos, além de possuírem fácil implementação e, geralmente, exigirem pouco esforço computacional. O objetivo desse trabalho é a predição da viscosidade de alguns hidrocarbonetos presentes no petróleo, utilizando um método de estimativa por contribuição de grupo. Em seguida, a viscosidade de misturas de hidrocarbonetos foi determinada de acordo com duas regras de mistura: a média ponderada e a regra de mistura de Grunberg e Nissan. Uma dessas misturas é representativa do óleo de refino do estado de Sergipe. A precisão do método em relação aos valores experimentais foi comparada. As predições apresentam comportamento semelhante à medição experimental e, portanto, comprovam sua aplicabilidade em problemas de engenharia e projeto de tubulações.*

***Palavras-chave:** viscosidade, estimativa, hidrocarbonetos, petróleo, contribuição de grupo*

1. INTRODUÇÃO

O transporte de petróleo tornou-se uma operação complexa e altamente técnica. Uma das maiores dificuldades no transporte nas tubulações é alta viscosidade dos fluidos que requerem métodos econômicos e eficientes para transferir o óleo pesado. Os óleos crus são fluidos complexos porque podem causar uma variedade de dificuldades durante a produção, separação, transporte e refino do óleo. (Hasan et al., 2010).

A viscosidade é uma importante propriedade nos cálculos relacionados ao escoamento de fluidos e a estimativa de outras propriedades físicas. Como exemplo, a predição dos coeficientes de difusão num sistema líquido requer dados de viscosidade dos fluidos. Dados precisos de viscosidade de sistemas de hidrocarbonetos são ainda mais necessários no projeto e operação de equipamentos na produção e processamento de petróleo (Riazi e Al-Otaibi, 2001).

Dados de viscosidade na indústria petrolífera são usualmente obtidos à temperatura do reservatório, que é um valor constante. Entretanto, em outras temperaturas e em casos onde os dados de laboratórios não estão disponíveis, os dados de viscosidade são estimados a partir de correlações empíricas. Os custos de amostragem e medição de viscosidade são as principais razões para a inacessibilidade destes dados em outras temperaturas (Naseri et al., 2005).

Os métodos de contribuição de grupo são particularmente úteis na predição de propriedades de compostos orgânicos, não só pela variedade de propriedades que podem ser estimadas, mas também pela quantidade espécies a que podem ser aplicados tais métodos. Esses métodos são baseados na estrutura molecular dos compostos e, em alguns casos, necessitam de outras informações sobre o composto como temperatura de ebulição e pressão crítica. Para os hidrocarbonetos, em especial, os métodos de estimativa geralmente possuem elevada precisão já que grande parte dos dados utilizado nas regressões matemáticas dos métodos advém desta classe de composto – saturados, insaturados, ramificados e aromáticos.

Este trabalho tem como objetivo estudar a eficácia e a aplicabilidade de métodos de contribuição de grupo e relações empíricas na predição da viscosidade de hidrocarbonetos presentes no petróleo do Estado de Sergipe. Para isso, compara-se a precisão do método em relação aos dados experimentais. Além disso, neste trabalho são aplicadas duas

regras de mistura para ratificar a sua aplicabilidade em estimar a viscosidade de mistura de hidrocarbonetos variando a temperatura. Vale salientar que, diferentemente do empregado na Indústria do Petróleo, define-se hidrocarboneto, neste trabalho, como um composto constituído apenas por carbono e hidrogênio.

2. METODOLOGIA

Para a estimativa da viscosidade dos hidrocarbonetos foi utilizado um método proposto por Hsu et al. (2002) e duas regras de mistura foram aplicadas para a viscosidade das misturas de hidrocarboneto: a média ponderada e a regra proposta por Grunberg e Nissan (1949) – Eq. (1).

$$\ln(\eta_{mis}) = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_i) \quad (1)$$

onde η_{mis} é a viscosidade da mistura, x_i é a fração molar do componente i e η_i é a viscosidade do componente puro i .

O método Hsu et al. (2002) é aplicado para compostos orgânicos em geral, em temperaturas que não ultrapassem 75% da temperatura crítica, é fundamentado em contribuição de grupo e necessita da pressão crítica do componente. Neste trabalho, a pressão crítica dos hidrocarbonetos foi estimada pelo método de Joback e Reid (1987). Este método também é geral, sendo aplicado para uma ampla variedade de compostos. O método de predição de viscosidade acima citado estima viscosidade absoluta. Para a estimativa da viscosidade cinemática foram utilizados dados de densidade dos hidrocarbonetos disponíveis na literatura.

Três misturas de hidrocarbonetos foram simuladas: uma ternária e uma quinária representativa das frações pesadas de cortes de destilação proposta por Boned et al. (2003) e uma composição típica do óleo de refino produzido no estado de Sergipe.

Como o petróleo produzido em Sergipe possui, majoritariamente, base parafínica, os hidrocarbonetos deste trabalho, quando não especificado, foram considerados como sendo lineares.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Viscosidade dos hidrocarbonetos puros

As viscosidades estimadas dos hidrocarbonetos encontram-se na Tab. (1).

Tabela 1. Viscosidades cinemáticas (em cP) estimadas para hidrocarbonetos.

Hidrocarboneto	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
IC5 ¹	0,231	0,211	0,193	0,178	0,165	0,153	0,143	0,134	0,126
NC5 ²	0,233	0,213	0,195	0,180	0,166	0,154	0,143	0,134	0,125
C6	0,315	0,285	0,259	0,237	0,218	0,200	0,185	0,171	0,159
C7	0,419	0,376	0,339	0,307	0,280	0,256	0,235	0,216	0,200
C8	0,550	0,488	0,436	0,392	0,354	0,322	0,294	0,269	0,247
C9	0,714	0,627	0,555	0,495	0,445	0,401	0,364	0,332	0,303
C10	0,914	0,795	0,697	0,617	0,550	0,493	0,444	0,402	0,366
C11	1,155	0,994	0,865	0,759	0,671	0,597	0,535	0,482	0,437
C12	1,443	1,229	1,059	0,922	0,809	0,716	0,637	0,571	0,514
C13	1,783	1,504	1,284	1,108	0,966	0,849	0,751	0,669	0,600
C14	2,180	1,821	1,541	1,319	1,141	0,995	0,876	0,776	0,692
C15	2,640	2,182	1,830	1,554	1,334	1,156	1,011	0,891	0,790
C16	3,168	2,593	2,155	1,815	1,546	1,331	1,157	1,014	0,895
C17	3,767	3,053	2,514	2,100	1,776	1,519	1,312	1,143	1,004
C18	4,445	3,565	2,909	2,410	2,024	1,719	1,476	1,279	1,117
C19	5,200	4,130	3,339	2,744	2,287	1,930	1,646	1,419	1,233

¹ - isopentano, ² - n-pentano

As estimativas comportam-se adequadamente com o esperado teoricamente. Há um acréscimo de viscosidade com o aumento do número de carbonos, devido à crescente interação das cadeias lineares, e um decréscimo da viscosidade em relação ao aumento de temperatura, devido ao afastamento das moléculas e conseqüente perda de interação.

Percebe-se ainda um aumento mais acentuado da viscosidade em moléculas mais leves que em moléculas pesadas. Exemplificando, o aumento de viscosidade do C6 para o C7 a 20°C é de 0,104 cP (33% da viscosidade do C6) enquanto o aumento do C18 para o C19 é de 0,755 cP (16% da viscosidade do C18).

A comparação das estimativas a 20°C deste trabalho para os hidrocarbonetos C5 – C8 e os dados de viscosidade disponíveis na literatura fornecem erros em torno de 2%.

3.2. Viscosidade das misturas de hidrocarbonetos

Os resultados para a estimativa da viscosidade das misturas de hidrocarbonetos encontram-se na Tab. (2). Estas misturas, segundo Boned et al. (2003) são representativas de cortes de destilação de petróleo pesado e são compostas por substâncias características das três classes mais comuns em petróleos: alcanos, naftenos e aromáticos.

A mistura ternária foi composta por n-tridecano + heptilciclohexano + heptilbenzeno com frações molares de 0,3940, 0,3845 e 0,2575, respectivamente. O sistema quinário foi composto por n-tridecano + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano + heptilciclohexano + heptilbenzeno + 1-metilnaftaleno com frações molares de 0,1994, 0,1623, 0,3527, 0,1564 e 0,1292, respectivamente. A diferenciação entre as regras de mistura aplicadas nas estimativas também é apresentada na Tab. (2).

Tabela 2. Viscosidades estimadas de cortes de destilação a 0,1 MPa.

T (°C)	Mistura ternária					Mistura Quinária				
	Exp. ¹	MP	Erro (%)	GN	Erro (%)	Exp. ¹	MP	Erro (%)	GN	Erro (%)
20	1,96	2,12	7,66	1,95	7,91	1,80	2,36	23,87	1,66	29,67
30	1,63	1,82	10,20	1,63	10,39	1,49	1,91	22,02	1,35	29,25
40	1,38	1,56	11,31	1,38	11,47	1,25	1,58	20,81	1,11	29,52
50	1,19	1,34	11,53	1,18	11,65	1,06	1,36	21,77	0,93	31,80
60	1,03	1,13	9,14	1,03	9,25	0,91	1,17	21,84	0,78	33,34
70	0,90	0,98	8,69	0,90	8,78	0,79	1,02	22,17	0,66	35,18
80	0,79	0,87	9,35	0,79	9,43	0,70	0,89	21,45	0,56	36,19

¹ - Boned et al. (2003), MP – média ponderada, GN – Grunberg e Nissan.

A média ponderada apresenta menores erros em relação aos desvios pela regra de Grunberg e Nissan. Entretanto, os desvios ainda são muito altos para a aplicabilidade em modelagem computacional. Estes erros podem advir da estrutura molecular ramificada e cíclica da maior parte das moléculas que constituem as misturas.

A Tab (4) fornece os dados das predições da viscosidade para um óleo para refino com composição típica – Tab (3) - de alguns poços *onshore* de Sergipe. Aqui, considera-se como óleo para refino o óleo morto do qual são retirados os asfaltenos e é destinado às refinarias.

Tabela 3. Composição do óleo de refino.

Composição da Mistura	
Hidrocarboneto	Fração Molar (%)
IC5	16,085
NC5	28,58
C6	43,775
C7	4,215
C8	1,132
C9	3,252
C10	0,613
C11	0,028
C12	1,414

Tabela 4. Estimativa de viscosidade para óleo para refino.

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
20	0,315
30	0,284
40	0,258
50	0,236
60	0,215
70	0,197
80	0,182
90	0,168
100	0,156

O valor experimental da viscosidade deste óleo para refino a 40°C é de 0,229 cP. Sendo assim, o desvio da viscosidade estimada em relação a este dado experimental é de 12%. Apesar de o desvio ser considerado moderado, qualitativamente as estimativas diferem entre si na segunda casa decimal e isto não implica desvios consideráveis em projetos de tubulação.

4. CONCLUSÃO

A aplicabilidade de utilizarem-se ferramentas preditivas por contribuição de grupo foi investigada. O método Hsu et al. (2002) fornece valores de viscosidade dos hidrocarbonetos puros consoantes com dados experimentais amplamente disponíveis na literatura.

Para as misturas de hidrocarbonetos, as regras de mistura fornecem estimativas aquém dos valores experimentais. Outras regras de mistura devem ser estudadas, principalmente as que consideram parâmetros de interação grupo-grupo das moléculas constituintes.

No tocante à estimativa da viscosidade do óleo para refino, apesar de resultar em um desvio moderado, este não acarreta significativas imprecisões em projetos de tubulação ou de equipamentos utilizados no bombeio e escoamento deste tipo de óleo.

5. REFERÊNCIAS

- Boned, C., Zéberg-Mikkelsen, C.K., Baylaucq, A., Daugé, P., 2003, "High-pressure dynamic viscosity and density of two synthetic hydrocarbon mixtures representative of some heavy petroleum distillation cuts", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 212, p.p. 143-164.
- Grunberg, L., Nissan, A. H., 1949, "Mixture law for viscosity", *Nature*, Vol. 164, p.p. 799-800.
- Hasan, S.W., Ghannam, M.T., Esmail, N., 2010, "Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation", *Fuel*, Vol. 89, p.p. 1095-1100.
- Hsu, H., Sheu, Y., Tu, C., 2002, "Viscosity estimation at low temperatures ($T_r < 0,75$) for organic liquids from group contributions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 88, pp. 27-35.
- Joback, K.G.; Reid, R.C., 1987, "Estimation of pure-component properties from group contributions", *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 57, p.p. 233-243.
- Naseri, A., Nikasar, M., Mousavi Dehghani, S.A., 2005, "A correlation approach for prediction of crude oil viscosities", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 47, p.p. 163-174.
- Riazi, M.R., Al-Otaibi, G.N., 2001, "Estimation of viscosity of liquid hydrocarbons systems", *Fuel*, Vol. 80, p.p. 27-32.

6. DIREITOS AUTORAIS

VISCOSITY ESTIMATION OF OIL HYDROCARBONS USING GROUP-CONTRIBUTION METHODS

Epaminondas Gonzaga Lima Neto, Gabrielly Pereira da Silva, Sheyla dos Santos Almeida, Rosivânia da Paixão Silva Oliveira, José Jailton Marques e Gabriel Francisco da Silva

Abstract: Characteristics and property of each type of petroleum are very dependent on several factors, mainly the region of extraction. These characteristics are deeply linked to oil composition. Knowing petroleum properties has a fundamental importance during design of ducts and others equipments applied on oil refineries. Group-contribution estimation methods can be useful on property prediction of several classes of compounds, further their easy implementation. In this work, the viscosities of some petroleum hydrocarbons were estimated at a temperature range. For this purpose, a group-contribution method was applied. Then, hydrocarbon mixtures viscosity was estimated according to two mixing rules: weighted mean and Grunberg and Nissan's rule. A mixture representing Sergipe's oil is among the hydrocarbon mixtures. The precision of the method and the mixing rules were compared to experimental data. These predictions showed similar behavior to experimental values and, therefore, they prove their applicability on engineering problems and duct design.

Keywords: viscosity, estimation, hydrocarbons, oil, group-contribution

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.