UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELA VISCOSIDADE

Marco Antonio Farah

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc).

Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Professor Dr. Krishnaswamy Rajagopal - Titular – Ph. D

Professor Dr. Peter Seidl - Titular – Ph.D

Rio de Janeiro

Maio de 2006

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELA VISCOSIDADE

Marco Antonio Farah

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc).

Professor Dr. Krishnaswamy Rajagopal - Titular – Ph. D – EQ-UFRJ

Professor Dr. Peter Seidl - Titular – Ph.D – EQ-UFRJ

Professor Dra. Maria Letícia Murta Valle – DSc – EQ-UFRJ

Professor Dr. Ricardo de Andrade Medronho – Ph. D – EQ-UFRJ

Professor Dr. Márcio José M. Estillac Cardoso – Ph. D – IQ-UFRJ

Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto – DSc – PETROBRAS

Professor Dr. Márcio Luis Lyra Paredes – DSc – IQ-UERJ

Dra. Maria Adelina Santos Araújo – DSc – PETROBRAS (s)

Professor Dr. Rogério Fernandes de Lacerda – DSc – UFF (s)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

JUNHO 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Farah, Marco Antônio.

Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade / Marco Antonio Farah. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

x, 271p, il graf., tab.

Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2001.

1. Caracterização; 2. Viscosidade; 3. Petróleo; 4. Equação de Walther-ASTM.

I. Título

II. Tese (Doutorado- UFRJ-EQ)

AGRADECIMENTOS

A oportunidade de realizar uma tese de doutorado, depois de muitos anos de carreira, se constitui em uma experiência extremamente gratificante, mesmo estando estreitamente ligado à formação engenheiros.

Constantemente pensava em tratar e analisar o tema deste trabalho, que estudei durante longos anos, agregando a visão acadêmica a tudo aquilo que tinha vivenciado profissionalmente. Sem dúvida, nesta interação, fico gratificado por ter tido a chance de aprender no convívio universitário novas formas de avaliar este tema e espero, ter retribuído à Universidade com um pouco da minha experiência durante minha vida profissional.

Quem me guiou à esta experiência foi minha mulher, Lucia, que havia sido convidada para fazer uma tese na Escola de Química, após o curso MBI de Gestão de Conhecimento. Ao acompanhá-la nesta ocasião, fui também convidado para realizar esta tese.

Agradeço à Escola de Química, onde me graduei, por mais esta oportunidade de me aperfeiçoar profissional e pessoalmente. Em especial, os orientadores Professores Krishnaswamy Rajagopal e Peter Seidl, que além do conhecimento científico, deram incondicional acompanhamento pessoal e acadêmico em todos os momentos, o que é uma característica dos bons professores.

Agradeço a Petrobras, através dos Gerentes Walter Luiz Brito dos Santos e Humberto Matrangolo de Oliveira da Universidade Petrobras, e de Rosana Kunert e Roberto Carlos G. de Oliveira, Gerentes anterior e atual da Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleo do Cenpes. Aos colegas Ulysses Brandão Pinto e Regina Célia L. Guimarães por todo o apoio e incentivo prestado para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos da Universidade Petrobras pelo incentivo e apoio, em especial, a Maria Adelina S. Araújo, Ricardo R. Cunha Pinto e Jorge Navaes Caldas.

Ao amigo e colega Nilo Índio do Brasil pela rigorosa revisão feita ao final do trabalho.

Também aos colegas da UERJ, em especial, Prof. Rodrigo Reis pelo apoio no estudo estatístico.

Agradeço, principalmente, à minha mulher Lucia, que participou desta longa empreitada, em todos os momentos, passando-me a energia que às vezes faltava e, muitas vezes, abrindo mão de horas de lazer.

Também à minha família e amigos que souberam em todos os momentos me passar a tranqüilidade necessária, sem cobranças por minhas ausências em diversos momentos devido aos necessários para a realização dessa tese.

À minha mãe, capaz de nos dizer com um olhar tudo aquilo que precisamos ouvir e que nos transmite serenidade.

Ao meu irmão, Jorge, que soube nos ensinar como é simples viver.

À minha mulher Lucia capaz de, sem nada ter sido dito, sentir e transmitir toda a força necessária que precisamos para vencer.

RESUMO

Farah, Marco Antonio. **Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade.** Rio de Janeiro. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Misturas complexas como o petróleo e suas frações são caracterizadas por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico. A caracterização do petróleo e suas frações pode ser obtida por métodos analíticos, o que nem sempre está disponível, apresenta alto custo para sua determinação. Além disso é por vezes insuficiente, o que torna atraente a caracterização efetuada por métodos de cálculo. Os métodos de cálculo encontrados na literatura utilizam em sua maioria a densidade e a temperatura de ebulição, sendo que essa última usualmente não está disponível para frações pesadas e resíduos. Neste trabalho é desenvolvido um método alternativo para a caracterização de frações de petróleo através da viscosidade e da densidade, propriedades de fácil determinação e com possibilidade de uso para frações pesadas. A partir da análise do modelo de Walther-ASTM de viscosidade em função da temperatura, identifica-se que existe correlação entre os parâmetros *A* e *B* dessa equação com as propriedades dos hidrocarbonetos ligadas à sua composição química. Esses parâmetros *A* e *B*, em conjunto com a densidade, permitem classificar e caracterizar hidrocarbonetos e frações de petróleo. A equação de Walther-ASTM é a mais precisa para representar a variação da viscosidade cinemática com a temperatura para hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, petróleo e frações, principalmente para altos valores de viscosidade cinemática, como no caso de frações pesadas. Emulsões de água-em-óleo seguem essa mesma equação a temperaturas acima da temperatura inicial de formação de cristais de parafina e também abaixo desse valor, porém com menor precisão. Os parâmetros *A* e *B* são constantes que independem da temperatura e que são linearmente aditivos em base mássica. A relação $^{o}API/(A/B)$, proposta para a caracterização, mostrou-se efetiva para discriminar hidrocarbonetos puros, classificar os tipos de petróleos, classificar os tipos de resíduos de destilação quanto à sua constituição para a seleção de cargas para unidades de conversão. A temperatura crítica, a pressão crítica e a massa molar de hidrocarbonetos são efetivamente correlacionadas pelos parâmetros *A* e *B* com precisão igual ou maior do que os métodos disponíveis na literatura, sendo que para frações de petróleo essas correlações são comparáveis aos métodos da literatura. As porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e poli-aromáticos em gasóleos, a porcentagem de carbono saturado e a relação carbono-hidrogênio de resíduos, o ponto de anilina de querosenes, diesel e gasóleos e o ponto de fuligem de querosenes são propriedades efetivamente correlacionadas pelos parâmetros *A* e *B*, com precisão maior do que os principais métodos da literatura. É proposta uma correlação para estimar a variação da viscosidade efetiva de emulsões em função da temperatura e da fração volumétrica da fase dispersa, cujos resultados apresentam maior precisão do que os disponíveis na literatura. É amplo o campo de aplicação desta alternativa de caracterização, especialmente para frações pesadas, o que pode conduzir a novas pesquisas, como a caracterização de resíduos por destilação à vácuo do petróleo pela determinação de suas coordenadas críticas e de sua massa molar. Estas informações são importantes para aumento da eficiência dos processos de refino e para o melhor aproveitamento do petróleo.

ABSTRACT

Farah, Marco Antonio. **Characterization of oil fractions by viscosity.** Rio de Janeiro. 2006. Thesis (Doctor in Sciences Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Complex mixtures such as oil and oil fractions are characterized by specific methods enabling to assess their chemical and physical behavior. Characterization of oil and oil fractions may be achieved by analytical methods, not always available, entail significant costs and are often insufficient, making calculation methods more attractive. Most of the calculation methods available in the literature use specific gravity and boiling temperature that is not always available to heavy fractions and residues. This work presents an alternative method of characterizing oil fractions by viscosity and density, which are easily determined properties and allow one to use it for heavy fractions. From the analysis of the temperature-based Walther-ASTM viscosity equation, a correlation is evidenced between the *A* and *B* parameters of these equation, with hydrocarbon properties related to the chemical composition. Together with density, the A and *B* parameters, enable us to classify and characterize hydrocarbons and oil fractions. The Walther-ASTM equation is more accurate to represent kinematic viscosity variation with temperature of paraffinic, naphtenic and aromatic hydrocarbons, oil and its fractions, mainly for high kinematic viscosity values, as in the case of heavy fractions. Water-in-oil oil emulsions follow this same equation at temperatures above, and with lower accuracy below, the initial temperature of paraffin crystal formation. The *A* and *B* parameters are independent from temperature and linearly additive on a mass base. The $^{o}API/(A/B)$ ratio proposed for characterization proved to be effective to discriminate pure hydrocarbons, classify oil types, classify distillation residue types, based on their constitution, aiming at the selection of feeds for conversion units. Critical temperature and pressure and the molecular weight of hydrocarbons are effectively correlated by the *A* and *B* parameters, with equal or higher accuracy than the methods available in the literature, and for oil fractions these correlations are comparable to literature methods. The percentages of aromatic, paraffinic and polyaromatic hydrocarbons in gasoils, the percentage of saturated carbon and the carbon-hydrogen ratio of residues, the aniline point of kerosenes, diesel and gasoils and the smoke point of kerosenes are effectively correlated by the *A* and *B* parameters, with higher accuracy than by most important methods in the literature. A correlation is proposed to estimate the effective variation of viscosity in emulsions with temperature and with the volumetric fraction of the dispersed phase, whose results present higher accuracy than those available in the literature. The field for the application of this characterization alternative is vast, especially for heavy fractions, which may conduct to new researches, like as the characterization of residues by vacuum distillation of oil by determining its critical coordinates and molecular weight. This information is significant to the increased efficiency of the process of refining and to improve the use of oil.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 1

1.1 OBJETIVOS DA TESE 2

1.2 ESCOPO E ORGANIZAÇÃO DA TESE 3

CAPÍTULO 2 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO.....7

2.2 IMPORTÂNCIA E NECESSIDADE DE SE CARACTERIZAR O PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES 9

2.3 DESAFIOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO...14

CAPÍTULO 3 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELA VISCOSIDADE 17

3.1 TEORIA CLÁSSICA SOBRE A VISCOSIDADE 18

3.2 MODELOS DE VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM A TEMPERATURA 20

3.2.1 Modelo Semi-Teórico de Eyring 22

3.2.2 Modelo Empírico de Walther-ASTM 25

3.2.3 Modelo Empírico de Andrade 26

3.2.4 Modelo Empírico de Cornelissen-Waterman 27

3.2.5 Modelo Empírico de Mehrotra-Moharam 28

3.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS VISCOSIDADE-TEMPERATURA A FRAÇÕES DE PETRÓLEO 29

3.4 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM PARA A CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS 47

3.5 CLASSIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E FRAÇÕES DE PETRÓLEOS PELOS PARÂMETROS *(A)* E (*B)* DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM 55

3.6 CARACTERÍSTICAS DE ADITIVIDADE DOS PARÂMETROS *A* E *B* DA EQUAÇÃO WALTHER-ASTM 63

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELOS PARÂMETROS *A* E *B* DA EQUAÇÃO WALTHER-ASTM 71

3.7.1 Temperatura Crítica 72

3.7.2 Pressão Crítica 79

3.7.3 Massa Molar 85

3.8 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEOS PELOS PARÂMETROS *A* E *B* 92

CAPÍTULO 4 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO E DE PROPRIEDADES DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO USANDO A VISCOSIDADE 95

4.1 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO 97

4.1.1 Métodos Cromatográficos 99

4.1.1.1 Cromatografia Gasosa (CG) 99

4.1.1.2 Cromatografia Líquida (CL) 101

4.1.1.3 Cromatografia por Fluido Supercrítico (SFC) 102

4.1.2 Métodos Espectroscópicos 103

4.1.2.1 Espectrometria de Massas (MS) 104

4.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 105

4.1.3 Análise Elementar 106

4.2.1 Fatores de Caracterização 107

4.2.1.1 Constante Viscosidade Densidade - VGC 107

4.2.1.2 Fator de Caracterização de Watson 110

4.2.1.3 Interseptus Índice de Refração-Massa Específica 112

4.2.1.4 Índice de Caracterização de Huang 114

4.2.1.5 Outros Fatores de Caracterização 116

4.2.1.5.1 Índice de Correlação do Bureau of Mines (BMCI) 116

4.2.1.5.2 Índice de Viscosidade 116

4.2.1.5.3 Constante Densidade-Temperatura de Ebulição 117

4.2.1.5.4 Constante Yang-Wang-Zhao 118

4.2.2 Métodos de Estimativa de Porcentagens de Átomos de Carbono em Grupos Estruturais de Hidrocarbonetos - C_P, C_N, C_A. 119

4.2.2.1 Método *ndM* 120

4.2.2.2 Método *ndpa* 126

4.2.2.3 Outros Métodos 127

4.2.2.3.1 Método da dispersão-refração 127

4.2.2.3.2 Análise de Anéis de Waterman 127

4.2.2.3.3 Método de Lipkin 128

4.2.2.3.4 Método de Guilyazetdinov 128

4.2.2.3.5 Método de Dhulesia 128

4.2.2.4 Discussão Sobre os Métodos de Estimativa das Porcentagens C_P, C_N, C_A de Átomos de Carbono em Grupos Estruturais 129

4.2.3 Métodos de Estimativa das Porcentagens de Hidrocarbonetos Parafínicos, Naftênicos, Aromáticos e Poli-Aromáticos 130

4.2.3.1 Método de Riazi- Daubert 130

4.2.3.2 Método de El-Hadi e Bezzina 132

4.2.3.2 Discussão sobre os Métodos de Estimativa da porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos - PNA 133

4.3 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO 134

4.3.1 Frações na faixa da nafta e do querosene 135

4.3.2 Frações na faixa do diesel e do gasóleo de vácuo 141

4.3.3 Discussão dos resultados 145

4.3.3.1 Método Riazi 145

4.3.3.2 Método *ndM* 146

4.4 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO 146

4.5 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE NAFTAS 149

4.6 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE QUEROSENES 148

4.7 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DIESEL 154

4.8 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE GASÓLEOS DE VÁCUO 159

4.9 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE VÁCUO 167

4.10 OCORRÊNCIA DOS TIPOS DE HIDROCARBONETOS NAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO 171

4.10.1 Variação da Ocorrência dos Hidrocarbonetos com a Temperatura de Ebulição 175

4.10.3 Aromaticidade versus Teor de Aromáticos 178

4.11 APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS *A* E *B* À CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO 179

4.12 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO 183

4.13 ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE HIDROCARBONETOS COM OS PARÂMETROS *A* E *B* 191

4.14 ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE CARBONO SATURADO E AROMÁTICO USANDO OS PARÂMETROS A E B 200

4.15 ESTIMATIVA DA RELAÇÃO CARBONO-HIDROGÊNIO USANDO OS PARÂMETROS A E B 204

4.16 ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES LIGADAS À COMPOSIÇÃO QUÍMICA COM OS PARÂMETROS A E *B* 207

4.16.1 Ponto de Anilina 208

4.16.2 Ponto de Fuligem 213

CAPÍTULO 5 APLICAÇÕES DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM 219

5.1 VISCOSIDADE DE MISTURAS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO.....219

5.1.1 Métodos de Cálculos Existentes na Literatura 219

5.1.1.1 Método de Wright..... 219

5.1.1.2 Método de Maxwell 220

5.1.1.3 Método de Twu 220

5.1.1.4 Método do Fator de Mistura..... 222

5.1.1.5 Método do Índice de Mistura..... 222

5.1.1.6 Método Refutas..... 223

5.1.2 Método Proposto para Estimativa de Viscosidade de Misturas – Aditividade dos Parâmetros da Equação de Walther-ASTM 223

5.2 VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO.....228

5.2.1 Modelos de Viscosidade de Emulsões.....230

5.2.1.1 Modelos a Temperatura Constante 230

5.2.1.2 Modelos a Temperatura Variável..... 233

5.2.2 Procedimento Experimental 234

5.3.2 Avaliação Reológica das Emulsões 237

5.3.2.1 Influência da Temperatura 237

5.3.2.2 Influência da Taxa de Cisalhamento e da Fração Volumétrica da Fase Dispersa..... 239

5.3.2.2 Variação da Viscosidade Cinemática com a Temperatura 241

5.3.3 Correlação Proposta para a Viscosidade de Emulsões em Função da Temperatura e Fração Volumétrica de Água. 244

5.3.3.1 Aplicação dos Modelos da Literatura..... 246

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....255

6.1 CONCLUSÕES 255

6.1.1 Variação da Viscosidade com a Temperatura.....255

6.1.2 Parâmetros A e B na Classificação de Petróleo e Frações.....256

6.1.3 Aditividade dos Parâmetros e das relações 257

6.1.4 Estimativa de Propriedades Termodinâmicas 257

6.1.5 Estimativa de Composição e de Propriedades Relacionadas à Composição 258

6.1.6 Estimativa de Viscosidade de Misturas 259

6.1.7 Estimativa de Viscosidade de Emulsões.....259

6.1.8 Parâmetros *A* e *B* 259

6.2 SUGESTÕES 261

BIBLIOGRAFIA 263

ANEXO ARTIGOS PUBLICADOS 273

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Evolução da produção de petróleo brasileira e da vazão e do ^{o}API do petróleo refinado no Brasil 13

Figura 2.2 Evolução da produção e consumo brasileiro de derivados 13

Figura 2.3 Evolução da especificação de enxofre na gasolina e diesel no Brasil 14

Figura 3.1 Dados de viscosidade-temperatura de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM 35

Figura 3.2 Dados de viscosidade-temperatura de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring 35

Figura 3.3 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para os dados de petróleo obtidos por Al-Besharah (1989) 36

Figura 3.4 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM 36

Figura 3.5 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring 37

Figura 3.6 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para os dados de frações de petróleo obtidos por Al-Besharah (1989)..... 37

Figura 3.7 Dados de viscosidade-temperatura de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM 38

Figura 3.8 Dados de viscosidade-temperatura de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring 38

Figura 3.9 Comparação dos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para os dados de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989)..... 39

Figura 3.10 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM 39

Figura 3.11 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Eyring 40

Figura 3.12 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para dados de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) 40

Figura 3.13 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Árabe Médio obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados por Walther-ASTM.....41

Figura 3.14 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Árabe Médio obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados por Eyring.....41

Figura 3.15 Comparação dos ajustes dos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para dados de frações de petróleo Árabe Médio de Beg-Amin-Hussein (1988) 42

Figura 3.16 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM42

Figura 3.17 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Eyring.....43

Figura 3.18 Comparação dos ajustes pelos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para os dados de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988) 43

Figura 3.19 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos parafínicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.....44

Figura 3.20 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos parafínicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring.....44

Figura 3.21 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos naftênicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.....45

Figura 3.22 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos naftênicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring 45

Figura 3.23 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos aromáticos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM.....46

Figura 3.24 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos aromáticos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring 46

Figura 3.25 Relação *A/B* para os diferentes hidrocarbonetos 50

Figura 3.26 ^{o}API versus relação A/B de hidrocarbonetos.....51

Figura 3.27 Relação C/H versus relação A/B de hidrocarbonetos 51

Figura 3.28 Índice de refração versus relação A/B de hidrocarbonetos 52

Figura 3.29 Fator acêntrico versus relação A/B de hidrocarbonetos.....52

Figura 3.30 *A* versus número de átomos de carbono de hidrocarbonetos 53

Figura 3.31 Relação A/B versus número de átomos de carbono para hidrocarbonetos 53

Figura 3.32 *B* versus massa molar de hidrocarbonetos 54

Figura 3.33 Massa molar versus relação A/B para hidrocarbonetos 54

Figura 3.34 Temperatura de ebulição versus relação ^{o}*API/(A/B)* para hidrocarbonetos 57

Figura 3.35 Temperatura de ebulição versus fator de caracterização de Watson para hidrocarbonetos.....58

Figura 3.36 Relação ^{o}API/(A/B) de hidrocarbonetos 58

Figura 3.37 Relação ^{o}API/(A/B) de frações de petróleo 59

Figura 3.38 Aditividade para a relação A/B de hidrocarbonetos, de frações de avaliações de petróleos e de frações de refinarias 70

Figura 3.39 Aditividade para a relação A/B de frações de avaliações de petróleos para dados não publicados 70

Figura 3.40 Cálculo da temperatura crítca para frações estreitas do petróleo 769 ...79

Figura 3.41 Cálculo da pressão crítica para frações estreitas do petróleo 769.....85

Figura 3.41 Comparação dos resultados dos vários métodos de cálculo da massa molar para frações de petróleo.....92

Figura 4.1 VGC de hidrocarbonetos.....109

Figura 4.2 Densidade versus temperatura de ebulição de hidrocarbonetos. 111

Figura 4.3 Fator de caracterização de Watson de hidrocarbonetos.....112

Figura 4.4 Índice de refração versus massa específica de hidrocarbonetos.....113

Figura 4.5 Interseptus índice de refração-densidade de hidrocarbonetos.....113

Figura 4.6 Índice de Huang de hidrocarbonetos.....115

Figura 4.7 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em naftas na faixa de 30 ^{o}C a 180 ^{o}C.....140

Figura 4.8 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em querosenes na faixa de 140 ^{o}C a 280 ^{o}C.....140

Figura 4.9 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em diesel na faixa de 240 ^{o}C a 400 ^{o}C.....144

Figura 4.10 - Teor de Aromáticos experimental versus calculado em gasóleos na faixa de 380 ^{o}C a 570 ^{o}C.....145

Figura 4.11 Proposta de classificação de petróleos pelo fator *API/(A/B)* 148

Figura 4.12 Ocorrência de hidrocarbonetos em querosenes na faixa de 150 ^{o}C-270°C 150

Figura 4.13 Ocorrência de hidrocarbonetos em óleo diesel na faixa de 230 ^{o}C-375°C 155

Figura 4.14 Ocorrência de hidrocarbonetos saturados em gasóleos na faixa de 360°C a 550°C 165

Figura 4.15 Ocorrência de hidrocarbonetos mono-aromáticos em gasóleos na faixa de 360 ^{o}C a 550°C.....165

Figura 4.16 Ocorrência de hidrocarbonetos tetra-aromáticos em gasóleos na faixa de 360 ^{o}C a 550°C 166

Figura 4.17 Ocorrência de carbono aromático em resíduos na faixa de 360°C^{+} 170

Figura 4.18 Variação do teor de carbono aromático em resíduos na faixa de 360°C^{+}com a relação ^{o}*API/(A/B)* de acordo com o tipo de petróleo 170

Figura 4.19 Variação do teor de asfaltenos em resíduos na faixa de 360°C+com a relação ^{O}API/(A/B) de acordo com o tipo de petróleo..... 171

Figura 4.20 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo parafínico (811) 172

Figura 4.21 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo parafínico-naftênico (668)..... 172

Figura 4.22 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo naftênico (718)..... 173

Figura 4.23 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-intermediário (926)..... 173

Figura 4.24 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-naftênico (787)..... 174

Figura 4.25 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-asfáltico (817) 174

Figura 4.26 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos naftênicos em petróleos .. 175

Figura 4.27 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos naftênicos em petróleos .. 176

Figura 4.28 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos em petróleos. 176

Figura 4.29 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos poli-aromáticos e compostos sulfurados em petróleos 177

Figura 4.30 Ocorrência de carbono aromático em resíduos de vácuo 177

Figura 4.31 Hidrocarbonetos Aromáticos versus Aromaticidade (Lee et alii, 1986) 178

Figura 4.32 Aromáticos versus fatores para um petróleo parafínico (811) 180

Figura 4.33 Aromáticos versus fatores para um petróleo naftênico (718) 180

Figura 4.34 Aromáticos versus fatores para um petróleo aromático-intermediário (926) 181

Figura 4.35 Parafínicos versus fatores para um petróleo parafínico (811) 181

Figura 4.36 Parafínicos versus fatores para um petróleo naftênico (718) 182

Figura 4.37 Parafínicos versus fatores para petróleo aromático-intermediário (926) 182

Figura 4.38 Porcentagem de carbono aromático versus fatores para diferentes tipos de petróleos 183

Figura 4.39 VGC de hidrocarbonetos e valores de VGC adotados por Riazi(2005) versus a temperatura de ebulição 188

Figura 4.40 Ri de hidrocarbonetos e valores de Ri adotados por Riazi (2005) versus a temperatura de ebulição 189

Figura 4.41 Índice de refração de hidrocarbonetos versus a temperatura de ebulição 190

Figura 4.42 Densidade de hidrocarbonetos versus a temperatura de ebulição 190

Figura 4.43 Relação $^{o}API/(A/B)$ versus número de átomos de carbono 191

Figura 4.44 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos comparados aos da literatura 194

Figura 4.45 Resultados do modelo proposto para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos comparado aos da literatura para um segundo conjunto de dados 195

Figura 4.46 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos comparado aos da literatura 197

Figura 4.47 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos comparado aos da literatura para um segundo conjunto de dados 198

Figura 4.48 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos naftênicos e poli-aromáticos 200

Figura 4.49 Resultados das correlações propostas para carbono saturado 203

Figura 4.50 Resultados das correlações propostas para carbono saturado para um segundo conjunto de dados 204

Figura 4.51 Resultados da correlação proposta para relação carbono-hidrogênio comparado com outros modelos da literatura. 206

Figura 4.52 Resultados da correlação proposta para relação carbono-hidrogênio comparado com outros modelos para um segundo conjunto de dados. 207

Figura 4.53 Ponto de anilina versus porcentagem de aromáticos.....210

Figura 4.54 Resultados da correlação proposta para ponto de anilina comparados com o modelo API (2005).....212

Figura 4.55 Resultados da correlação proposta para ponto de anilina comparados com o modelo API (2005) para um segundo conjunto de dados.....213

Figura 4.56 Ponto de Fuligem versus Porcentagem de Aromáticos.....214

Figura 4.57 Resultados obtidos com a correlação proposta para ponto de fuligem comparados com o modelo do *API-Technical Data Book on Petroleum Refining (2005)* 217

Figura 4.58 Resultados obtidos com a correlação proposta para ponto de fuligem comparados com o modelo do *API-Technical Data Book on Petroleum Refining (2005)* para um segundo conjunto de dados 218

Figura 5.1 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de Riazi (1979) pelo método proposto e pelos métodos da literatura.....226

Figura 5.2 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de Beg-Amin (1989) pelo método proposto e pelos métodos da literatura 227

Figura 5.3 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de refinaria pelo método proposto e pelos métodos da literatura.....228

Figura 5.4 Reograma do óleo 1 desidratado a diferentes temperaturas. 238

Figura 5.5 Reograma da emulsão a 20% do óleo 1 a diferentes temperaturas.....238

Figura 5.6 Reograma da emulsão a 40% do óleo 1 a diferentes temperaturas.....239

Figura 5.7 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas para o óleo desidratado.....240

Figura 5.8 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas a 20% de fração volumétrica da fase dispersa.....240

Figura 5.9 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas a 40% de fração volumétrica da fase dispersa.....241

Figura 5.10 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 10 s^{-1}.....242

Figura 5.11 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 20 s^{-1}.....242

Figura 5.12 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 50 s^{-1}.....243

Figura 5.13 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 80 s^{-1}.....243

Figura 5.14 Parâmetros A e B da equação Walther-ASTM em função da fração volumétrica da fase dispersa.....245

Figura 5.15 Parâmetros A e B da equação Walther-ASTM em função da fração volumétrica da fase dispersa.....245

Figura 5.16 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=8°C).....246

Figura 5.17 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=25°C).....247

Figura 5.18 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=50°C).....247

Figura 5.19 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 1 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....249

Figura 5.20 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 2 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....249

Figura 5.21 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 3 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....250

Figura 5.22 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 4 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....250

Figura 5.23 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 5 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....251

Figura 5.24 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 6 pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....251

Figura 5.25 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 4, publicado por Ronningsen, pelo método proposto e pelo de Ronningsen.....252

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Produtos do Craqueamento dos Diferentes Tipos de Hidrocarbonetos...10

Tabela 2.2 Classificação de Petróleos segundo Tissot e Welthe (1978).....12

Tabela 3.1 Dados de viscosidade publicados por Al-Besharah (1989) de frações de petróleo a diferentes temperaturas.....30

Tabela 3.2 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Berri 31

Tabela 3.3 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Árabe Pesado 32

Tabela 3.4 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Árabe Médio.....33

Tabela 3.5 Comparação dos modelos de Walther-ASTM, Eyring e Mehotra-Moharam para os dados de viscosidade de frações de petróleo obtidos por Al Besharah (1989) e Beg-Amin-Hussein (1988) 34

Tabela 3.6 Dados de propriedades de hidrocarbonetos parafínicos obtidos do DIPPR®.....60

Tabela 3.7 Dados de propriedades de hidrocarbonetos naftênicos obtidos do DIPPR®.....61

Tabela 3.8 Dados de propriedades de hidrocarbonetos aromáticos obtidos do DIPPR®.....62

Tabela 3.9 Dados de hidrocarbonetos Riazi (1979) 64

Tabela 3.10 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de hidrocarbonetos apresentados por Riazi (1979) 65

Tabela 3.11 Dados de avaliações de petróleos de Beg-Amin (1988).....66

Tabela 3.12 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de avaliações de petróleos de Beg-Amin (1988).....67

Tabela 3.13 Dados de frações de petróleos de refinarias 68

Tabela 3.14 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de refinarias 69

Tabela 3.15 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos parafínicos 77

Tabela 3.16 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-naftênicos 77

Tabela 3.17 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-aromáticos.....78

Tabela 3.18 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-naftalenos.....78

Tabela 3.19 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica do conjunto de tipos de hidrocarbonetos.....78

Tabela 3.20 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos parafínicos 83

Tabela 3.21 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-naftênicos.....84

Tabela 3.22 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-aromáticos.....84

Tabela 3.23 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-naftalenos.....84

Tabela 3.24 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para pressão crítica do conjunto de tipos de hidrocarbonetos 85

Tabela 3.25 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos parafínicos 90

Tabela 3.26 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos alquil-naftênicos 90

Tabela 3.27 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos alquil-aromáticos 90

Tabela 3.28 Resultados das correlações propostas com os da literatura para massa molar de hidrocarbonetos alquil-naftalenos 91

Tabela 3.29 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para massa molar do conjunto dos diversos hidrocarbonetos 91

Tabela 4.1 Tipos de hidrocarbonetos presentes nas frações do petróleo. 98

Tabela 4.2 Valores do Interseptus e da Constante Viscosidade-Densidade de Hidrocarbonetos 133

Tabela 4.3 Propriedades de alguns dos petróleos estudados 135

Tabela 4.4 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa da nafta 136

Tabela 4.5 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do querosene ... 137

Tabela 4.6 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais CG de porcentagem de hidrocarbonetos da naftas 138

Tabela 4.7 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais CG-MS para querosenes 139

Tabela 4.8 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do diesel 141

Tabela 4.9 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do gasóleo 142

Tabela 4.10 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais para diesel obtidos por CG-MS 143

Tabela 4.11 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais para gasóleos obtidos por CG-MS 144

Tabela 4.12 Alguns dos petróleos estudados 147

Tabela 4.13 Classificação de petróleos sugerida utilizando a relação $^{o}API/(A/B)$ ..149

Tabela 4.14 Ocorrências dos tipos de hidrocarbonetos em naftas.....150

Tabela 4.15 Faixas de ocorrências de tipos hidrocarbonetos em naftas.....150

Tabela 4.16 Ocorrências de hidrocarbonetos em naftas.....147

Tabela 4.17 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em naftas e petróleos 148

Tabela 4.18 Ocorrências dos tipos de hidrocarbonetos em querosenes.....149

Tabela 4.19 Faixas de ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em querosenes..150

Tabela 4.20 Ocorrências de hidrocarbonetos em querosenes.....151

Tabela 4.21 Exemplos de ocorrências de hidrocarbonetos por classes em querosenes.....152

Tabela 4.22 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em querosenes 153

Tabela 4.23 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos em óleo diesel.....154

Tabela 4.24 Faixas de ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em diesel.....155

Tabela 4.25 Ocorrências de hidrocarbonetos em diesel 156

Tabela 4.26 Ocorrências de hidrocarbonetos por classe em diesel.....157

Tabela 4.27 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em diesel.....158

Tabela 4.28 Ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em gasóleos.....160

Tabela 4.29 Faixa de ocorrência de tipos de hidrocarbonetos em gasóleos.....160

Tabela 4.30 Ocorrências de hidrocarbonetos em gasóleos 161

Tabela 4.31 Ocorrências de hidrocarbonetos por classes em gasóleos 162

Tabela 4.32 Faixa de ocorrência de hidrocarbonetos em gasóleos 163

Tabela 4.33 Ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos.....164

Tabela 4.34 Ocorrência de compostos sulfurados em gasóleos 166

Tabela 4.35 Faixa de ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos e de compostos sulfurados em gasóleos 167

Tabela 4.36 Carbono Aromático e Saturado em Resíduos 169

Tabela 4.37 Indicadores para hidrocarbonetos parafínicos em função da temperatura média de frações estreitas 185

Tabela 4.38 Indicadores para hidrocarbonetos naftênicos em função da temperatura média de frações estreitas 186

Tabela 4.39 Indicadores para hidrocarbonetos aromáticos em função da temperatura média de frações estreitas 187

Tabela 4.40 Propriedades de alguns dos Gasóleos 193

Tabela 4.41 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos 194

Tabela 4.42 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos para o segundo conjunto de dados 195

Tabela 4.43 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos em gasóleos 196

Tabela 4.44 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos em gasóleos para o segundo conjunto de dados 197

Tabela 4.45 Resultados do modelo para estimativa de porcentagem de hidrocarbonetos e compostos sulfurados em gasóleos 199

Tabela 4.46 Dados para estimativa de porcentagem de carbono saturado, carbono aromático e relação carbono-hidrogênio em resíduos 202

Tabela 4.47 Resultados das correlações para estimativa de porcentagem de carbono saturado e carbono aromático em resíduos por RMN 203

Tabela 4.48 Comparação dos resultados obtidos pela correlação proposta com os da literatura para relação carbono-hidrogênio em resíduos 206

Tabela 4.49 Alguns dos dados para estimativa de ponto de anilina.....209

Tabela 4.50 Resultados das correlações para estimativa de ponto de anilina 212

Tabela 4.51 Alguns dos dados para estimativa de ponto de fuligem 215

Tabela 4.52 Comparação dos resultados da correlação proposta com os da literatura para ponto de fuligem de frações de petróleo 217

Tabela 5.1 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas de hidrocarbonetos para os dados de Riazi (1979) pelos vários métodos 226

Tabela 5.2 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas pelos vários métodos para os dados de avaliações de petróleos 226

Tabela 5.3 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas pelos vários métodos para os dados de refinaria 227

Tabela 5.4 Métodos Analíticos 235

Tabela 5.5 Propriedades dos petróleos.....235

Tabela 5.6 Viscosidade do Óleo Cru Desidratado 1.....236

Tabela 5.7 Resultados das correlações para os óleos 1 a 6 248

Tabela 5.7 Resultados das correlações para os dados do óleo 4 publicado por Ronningsen (1995).....252

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

A caracterização de petróleo e frações foi reconhecida como uma necessidade para se otimizar processos de produção, refino e usos do petróleo e derivados. Para a caracterização de substâncias puras ou misturas, submete-se as mesmas a métodos experimentais para a determinação de sua composição química e de suas propriedades. Uma outra forma para se proceder a caracterização é através de métodos de cálculo, que permitem, a partir de propriedades básicas determinadas experimentalmente, estimar as demais propriedades e a composição de acordo com o tipo de hidrocarbonetos presentes. Para tal, foram desenvolvidos diversos métodos estimativos a partir da determinação de propriedades básicas e de simples medição.

Nenhuma propriedade básica como a densidade e a temperatura de ebulição pode ser usada, sozinha, para estimar a composição e propriedades relacionadas à composição. Para este fim foram criados os chamados fatores de caracterização, os quais se constituem em combinações de propriedades facilmente mensuráveis. Estes fatores, além de indicar a natureza química das frações de petróleo, podem ser usados em combinação com outros fatores ou propriedades para estimar a composição. Apesar de este problema vir sendo atacado desde os primórdios da indústria do petróleo, quando foram propostos os chamados fatores de caracterização, a dinâmica do refino faz com que ainda hoje sejam intensos os estudos e pesquisas neste sentido.

Os métodos estimativos utilizados na caracterização conduzem a resultados com boa precisão, quando aplicados a produtos de faixa de ebulição leve ou média, até cerca de 360°C, de natureza parafínica ou parafínica-naftênica e com baixos teores de hetero-átomos. No entanto, esses métodos não têm fornecido bons resultados para produtos pesados, acima de 360°C, e com predominância de hidrocarbonetos de natureza aromática ou aromática-naftênica.

A caracterização efetuada por meio de métodos estimativos é, sem dúvida, uma forma atraente na medida em que reduz os custos, permitindo respostas imediatas e disponibilizando informações complementares àquelas obtidas por meios analíticos. Por outro lado, devido a grande complexidade da composição do petróleo e frações, a obtenção de métodos de cálculos precisos para a sua

caracterização físico-química representa um desafio constante, o que tem sido a força motriz de inúmeras pesquisas neste sentido.

Existem os seguintes obstáculos para que esta caracterização tenha a precisão desejada para as frações pesadas e residuais:

- relativamente baixa disponibilidade de dados experimentais de propriedades de frações pesadas, que possam ser utilizadas para caracterizá-las;
- dificuldades em se associar o comportamento de uma mistura complexa de substâncias, através de indicadores que possam simbolizá-la.

1.1 OBJETIVOS DA TESE

Análises preliminares de grande quantidade de dados de composição e de propriedades de petróleo de diversas origens e de frações de diversos tipos, leves e pesadas, utilizando métodos da literatura, mostraram a necessidade de avaliá-los de forma sistematizada. Da mesma forma, foi identificada a necessidade de se desenvolver métodos mais precisos a partir de propriedades básicas de fácil determinação.

Este trabalho teve por objetivo propor uma alternativa adequada para estimar a composição e propriedades físico-químicas do petróleo e frações e, assim, caracterizá-los através da densidade e da viscosidade, as quais são propriedades de fácil determinação e com possibilidade de uso para frações pesadas. Em comparação com a densidade, a viscosidade decresce rapidamente com a temperatura e, por essa razão, será representada neste trabalho pelos parâmetros da equação de Walther-ASTM, (***A***) e (***B***), os quais são independentes da temperatura.

Para alcançar este objetivo foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- avaliar a aplicabilidade da equação a frações de todos os tipos e em uma ampla faixa de temperatura e a constância dos parâmetros (***A***) e (***B***) com a temperatura;

- avaliar as características necessárias para um parâmetro ser usado na caracterização do petróleo e frações, entre as quais se destaca a aditividade;

- avaliar a capacidade de estes parâmetros se correlacionarem com propriedades físico-químicas, bem como estimar a composição de frações de petróleo.

1.2 ESCOPO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Entre as diversas propriedades utilizadas para caracterização de frações de petróleo, em específico para as frações pesadas, a viscosidade sempre ocupou lugar de destaque. Isto se deve ao fato de a viscosidade ser uma propriedade normalmente disponível para estes tipos de derivados, onde não é possível se efetuarem as análises de destilação. Também a ótima precisão dos métodos empregados na determinação da viscosidade contribui para este fato, além da possibilidade de ela poder ser obtida para frações residuais.

Após considerações preliminares sobre as necessidades e dificuldades para a caracterização físico-química do petróleo e frações apresentadas no Capítulo 2, analisa-se, no Capítulo 3, o comportamento da viscosidade de hidrocarbonetos puros e de frações de petróleo. O objetivo desta análise é o de se obter parâmetros confiáveis para utilizá-los na caracterização do petróleo e suas frações, especialmente as pesadas. Para este estudo, foram analisados os diversos modelos de variação de viscosidade com a temperatura, concentrando-se em modelos semi-teóricos ou empíricos que têm tido maior aplicação para hidrocarbonetos e frações de petróleo, como a Teoria de Eyring descrita no livro *The Theory of Rate Process* (Eyring et alii, 1941) e o modelo de Walther-ASTM (Walther, 1931; ASTM-2002). Neste Capítulo, foi avaliada a aplicação dos modelos de Eyring, de Walther-ASTM e de Mehrotra-Moharam (1991, 1999) para frações de petróleo, a partir de dados de viscosidade de hidrocarbonetos obtidos em literatura e no banco de dados *Design Institute for Physical Property Data - DIPPR®* . Também foram avaliados dados de viscosidade de petróleo e frações obtidos na literatura, no Centro de Pesquisas e em refinarias da Petrobras. A análise das equações de Eyring, de Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM mostrou que a última apresenta maior precisão do que a primeira para todos os óleos e frações testados.

As avaliações realizadas no Capítulo 3 mostraram que existe correlação entre os parâmetros (***A***) e (***B***) da equação de Walther-ASTM e as propriedades físicas dos hidrocarbonetos, como a densidade e o índice de refração, ligadas às suas

composições químicas. Foi mostrado que os parâmetros (***A***) e (***B***), em conjunto com a densidade, permitem obter a classificação de hidrocarbonetos e de frações de petróleo de forma mais completa do que quando se utiliza diretamente a viscosidade.

No Capítulo 3, foram avaliadas as características de aditividade destes parâmetros para dados de hidrocarbonetos e de frações de petróleo de literatura, de refinarias e de avaliações de petróleos realizadas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras. Os resultados mostraram que estes parâmetros apresentam as características necessárias à caracterização de petróleo e frações.

Ainda neste Capítulo 3, foram obtidas correlações entre estes parâmetros e propriedades termodinâmicas de hidrocarbonetos, como a temperatura e a pressão críticas e a massa molar, com melhores resultados do que as correlações existentes na literatura.

No capítulo 4, foi feita exaustiva análise da composição do petróleo e de suas frações a partir de dados obtidos pela Gerencia de Tecnologia de Processamento Primário e de Avaliação de Petróleos do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Melo da Petrobrás para petróleos de todos os tipos. Cada fração de petróleo, separada por faixas de temperatura de ebulição, supondo-se fracionamento perfeito, foi representada por um elenco de hidrocarbonetos, cujas temperaturas de ebulição se encontram nesta faixa de acordo com os dados do DIPPR®. Desta forma, obteve-se a possível ocorrência de hidrocarbonetos em função da temperatura de ebulição para cada tipo de petróleo. Foi mostrado que esta ocorrência varia bastante de acordo com o tipo de petróleo, seja de forma absoluta ou quando segregada para cada família de hidrocarbonetos.

Para cada fração, foram calculados os diversos fatores de caracterização, inclusive o fator proposto nesta tese, e avaliado o grau de correlação de cada um em função da composição da fração. O fator proposto, usando a densidade em ^{o}API ***e*** os parâmetros ***A*** e ***B***, expresso pela relação $^{o}API/(A/B)$, mostrou-se adequado para distinguir as diferentes famílias de hidrocarbonetos.

No Capítulo 4, foram avaliados os métodos ***ndm*** e o de Riazi (1979, 2005) para estimar a composição de frações de petróleo dada pelos tipos de hidrocarbonetos para cada tipo de corte: nafta, querosene, diesel e gasóleo. Os

resultados obtidos por estes métodos mostraram desvios elevados comparados com os valores experimentais, tendo sido analisadas as possíveis causas destes desvios. Foram desenvolvidos métodos de cálculo para estimativa da composição segundo os tipos de hidrocarbonetos de gasóleos, os quais mostraram precisão bem maior do que os métodos propostos na literatura.

Ainda no capítulo 4, foram desenvolvidas correlações efetivas entre estes parâmetros e a relação carbono-hidrogênio e as porcentagens de carbono aromático e de carbono saturado. Também foram sugeridas correlações para a estimativa de propriedades de frações de petróleo ligadas à composição química como o ponto de fuligem e o ponto de anilina. Estas correlações, quando comparadas com as existentes na literatura, se mostraram mais precisas, para uma faixa mais ampla de valores.

No capítulo 5, a partir das características de aditividade destes parâmetros foi proposto um método de previsão de viscosidade de misturas. Este método foi testado para misturas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo mostrando melhores resultados do que outros métodos existentes na literatura.

Ainda no Capítulo 5, aplicou-se os parâmetros da equação de Walther-ASTM de viscosidade ao estudo da viscosidade de emulsões de água-em-óleo. Para isto, levantou-se os modelos que correlacionam a viscosidade de emulsões com a fração volumétrica da fase dispersa e com a temperatura. Os modelos propostos na literatura para temperatura constante não apresentaram resultados adequados. Foi proposto um novo método, que correlaciona a viscosidade de emulsões em função da temperatura e da fração volumétrica da fase dispersa e que apresentou maior precisão do que o modelo de Ronningsen (1995), único disponível na literatura para temperatura variável.

No Capítulo 6, foram apresentadas as conclusões desta tese, cujas principais foram as seguintes:

- a equação de Walther-ASTM é a que descreve com maior precisão a variação da viscosidade com a temperatura para petróleo, frações e emulsões;

- os parâmetros (***A***) e (***B***) são aditivos em base mássica e podem ser utilizados na caracterização de hidrocarbonetos, petróleos, frações e emulsões de água-em-óleo;

- as seguintes propriedades foram efetivamente correlacionadas, usando-se os

parâmetros (***A***) e (***B***):

- temperatura e pressão críticas;
- massa molar;
- porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos, poli-aromáticos e de compostos sulfurados em gasóleos;
- porcentagem de carbono saturado e aromático em resíduos;
- ponto de anilina de querosene, diesel e gasóleos;
- ponto de fuligem de querosene.

No Capítulo 6 foram apresentadas ainda sugestões de futuros trabalhos nesta área.

CAPÍTULO 2 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. Isto se deve à grande variedade de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que podem ocorrer em sua composição e que apresentam propriedades físicas bastante distintas entre si. Assim, as propriedades físicas dos petróleos podem variar, principalmente de acordo com o tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. A diversidade de tipos e características de hidrocarbonetos que ocorrem no petróleo vai se refletir nos derivados obtidos pela sua separação por processos físicos. Esta diversidade será ainda aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias.

Por serem misturas complexas, o petróleo e seus derivados devem ser caracterizados por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico, quando submetidos a diferentes condições de operação.

Caracterizar uma substância significa descrever como ela se comporta do ponto de vista químico e físico-químico - reatividade, afinidades, incompatibilidades, estabilidade, solubilidade, facilidade para vaporizar, facilidade para cristalizar, facilidade para escoar e outras características.

A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais de sua composição e de suas propriedades químicas e físico-químicas ou por métodos de cálculo que permitam estimar a composição e as propriedades da substância.

Misturas complexas como o petróleo podem ser caracterizadas por um número determinado de componentes. Cada um destes componentes, denominado pseudo-componente, é definido por suas propriedades termodinâmicas como a temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e massa molar.

A caracterização do petróleo e frações apresenta dois objetivos principais, os quais são descritos a seguir:

a) Determinar as quantidades relativas das famílias de hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos, naftênicos e aromáticos, para fins de projeto, operação, controle e otimização de processos de refino. A caracterização de misturas complexas como o petróleo e derivados pode ser feita de forma quase completa por meios analíticos. Para frações leves, a caracterização poede ser feita por cromatografia gasosa. No entanto, é impraticável fazê-lo por este método analítico para as demais frações. No caso das frações médias, usam-se técnicas analíticas como a espectrometria de massas e a cromatografia líquida, das quais se obtêm dados sobre a composição, segundo os tipos de hidrocarbonetos presentes. Para as frações pesadas, existem ainda maiores limitações nos dados de composição obtidos por meios analíticos.

Assim, apesar de se ter diversas possibilidades de se caracterizar o petróleo e suas frações por métodos analíticos, as informações disponíveis são insuficientes, além de apresentarem, em muitos casos, alto custo para sua obtenção. Para suprir esta necessidade, é usual se caracterizar o petróleo e suas frações por métodos de cálculo ou correlações, as quais utilizam propriedades básicas como temperatura de ebulição, densidade, viscosidade e índice de refração, para se obter:

- a composição química das frações segundo os tipos de hidrocarbonetos (*Hydrocarbon Type Analysis - HTA*).

- a distribuição percentual dos átomos de carbono segundo as famílias de hidrocarbonetos (C_P; C_N; C_A).

- grandezas denominadas fatores de caracterização, que fornecem um indicativo do comportamento químico predominante no petróleo ou fração.

b) Estimar propriedades físico-químicas, principalmente as propriedades termodinâmicas de cada fração do petróleo, globalmente ou por pseudo-componentes, para prever ou avaliar o comportamento em diferentes condições operacionais nos equipamentos e processos de refino e, ainda, nas condições de sua utilização pelos usuários finais. Cada fração pode ser representada por um ou mais pseudo-componentes.

Praticamente, todas as propriedades físico-químicas do petróleo e derivados, salvo algumas propriedades termodinâmicas como a temperatura e a pressão críticas, são determinadas por métodos analíticos padronizados por instituições

como a *American Society for Testing and Materials* e outras. No entanto, tal como para a composição, apesar de ser possível se efetuar estas determinações experimentais, em alguns casos elas não estão disponíveis ou não é usual se determiná-las, como ocorre para a massa molar e outras. Nestes casos, empregam-se modelos ou correlações a partir de propriedades facilmente disponíveis, como a densidade, a temperatura de ebulição e a viscosidade.

2.2 IMPORTÂNCIA E NECESSIDADE DE SE CARACTERIZAR O PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES

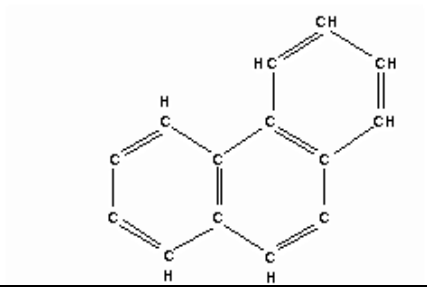
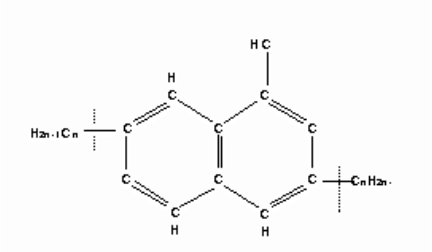
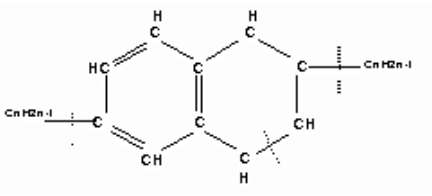
A caracterização do petróleo e derivados por métodos de cálculo tem um papel de fundamental importância desde a produção do petróleo até a utilização dos derivados.

O projeto e a operação de equipamentos de processo como torres de destilação e de extração, decantadores, bombas, tanques, permutadores de calor e outros dependem de propriedades dos fluidos processados como a densidade, temperatura normal de ebulição, viscosidade, massa molar e pressão de vapor (Riazi, 2005). Propriedades físicas e termodinâmicas como a capacidade calorífica, entalpia de vaporização e o equilíbrio de fases, necessárias ao projeto e operação de equipamentos podem ser determinadas através de propriedades como as coordenadas críticas, o fator acêntrico e a massa molar.

Para se avaliar os processos de transformação através de balanços materiais e energéticos, necessita-se conhecer a composição da carga e dos produtos destes processos. Entre estes processos cita-se o de craqueamento catalítico fluido que transforma frações pesadas, gasóleo e resíduo atmosférico, em frações mais leves. Esta transformação, porém, é limitada aos hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, mono-aromáticos e alguns di-aromáticos mais leves uma vez que as moléculas poli-condensadas apresentam dificuldades para serem craqueadas. Informações adicionais sobre o tipo de hidrocarbonetos aromáticos presentes, com 1, 2, 3 ou 4 anéis, são importantes para prever o comportamento da carga em processos como o craqueamento catalítico. Pelo conhecimento da cinética do processo de craqueamento, quanto maior o número de anéis aromáticos na molécula, mais difícil é o seu craqueamento, Tabela 2.1 (Lerner et alii 1997). Neste caso o conhecimento

da composição da carga quanto aos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos - HTA - é importante para a correta seleção de carga deste processo.

Tabela 2.1 Produtos do Craqueamento dos Diferentes Tipos de Hidrocarbonetos

Tipo de Hidrocarboneto	Estrutura	Principais Reações	Principais Produtos
Aromáticos sem cadeia lateral		Craqueamento desprezível	Coque
Aromáticos com cadeia lateral		Divisão das cadeias laterais	Compostos aromáticos e olefínicos
Nafteno-Aromáticos com cadeia lateral		Divisão das cadeias laterais e abertura do anel naftênico	Compostos aromáticos, parafínicos e olefínicos

Uma outra situação onde é importante conhecer a composição química das diversas frações componentes é na fase final de formulação dos produtos, onde se deseja promover a mistura dos componentes, com a natureza química adequada, para proporcionar o melhor desempenho ao derivado de petróleo. Para alguns produtos, como o querosene de aviação (QAV) e o diesel, são limitados os valores máximos dos teores de hidrocarbonetos aromáticos presentes. A presença de compostos poli-aromáticos no diesel e no querosene de aviação é indesejável, pois estes compostos afetam negativamente a estabilidade térmica. É vasta a lista de métodos teóricos ou empíricos propostos para a estimativa de propriedades nas condições desejadas, porém, esses modelos possuem validade em um conjunto limitado de óleos e poucos destes modelos apresentam boa precisão em uma faixa ampla de aplicação.

Na caracterização de petróleo e frações por pseudo-componentes, um pequeno erro no cálculo da distribuição dos átomos de carbono gera um erro muito grande no cálculo das propriedades termodinâmicas usadas nas equações de estado, o que se propaga no cálculo das propriedades obtidas por este método (Brule et alii, 1985), (Riazi, 2005). Estes desvios irão se refletir na determinação das condições operacionais dos processos de refino e em propriedades dos derivados como o ponto de anilina, o ponto de fuligem, a pressão de vapor e outras igualmente importantes.

Historicamente, como contribuições à caracterização de frações de petróleo citam-se a constante viscosidade-densidade (VGC), proposta por Hill e Coats (1928), o fator de Watson (K_W), Watson e Nelson (1933), o fator Ri proposto por Kurtz e Ward (1936), o BMCI proposto por Smith (1940), o fator IH de Huang (1977) e o de Zhao K_H (2003), como alguns dos exemplos mais importantes. Quase que simultaneamente, surgiram os métodos de estimativa de composição das frações por tipo de hidrocarbonetos, HTA, ou por tipo de átomos de carbono parafínicos, naftênicos e aromáticos, C_P, C_N, C_A para emprego na caracterização propostos por Kurtz e Ward (1936), Van Nes e Van Westen (1951), Riazi e Daubert (1985), Dhulesia (1986), Guilyazetdinov (1995), Aparício et alii (2002), Zhao (2003), Albahri e Riazi (2003), El Hadi e Bezzina (2005).

Para estimativa de propriedades termodinâmicas destacam-se os trabalhos realizados por Watson e Smith (1937); Winn (1955); Edmister e Okamoto (1976) com seus livros *Applied Hydrocarbon Thermodynamics,* volumes 1 e 2; Thomas Daubert através de seus inúmeros trabalhos na Universidade de Pennsylvania e para o Instituto Americano de Petróleo; Lee-Kesler (1976); Huang (1977); Riazi (1979); Twu e Butts (1981); Aparício (2002); Albahri (2003); Albahri (2006); Zhao (2005); Riazi (2005), entre outros.

Pela importância da caracterização de petróleo e frações, universidades como *The Pennsylvania State University*, *École Nationale Supérieure du Pétrole et Moteurs* e Escola de Química da UFRJ têm realizado pesquisas e teses de mestrado e doutorado com este fim (Huang, 1977; Riazi, 1979; Al-Besharah, 1989, Albahri, 1999); Souza (2005). Editoras científicas têm publicado livros (*ASTM – Petroleum Products*, *Lubricants and Fossil Fuels*, 2002; *API Technical data Book on Petroleum Refining*, 2002; *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, 2005) e

artigos (Riazi e Daubert, 1986; Riazi e Al-Sahaf, 1996; Zhao et alii, 2004; Albahri et alii, 2003; Aparício et alii, 2002; Saraf e Chatterjee, 2004; El-Hadi e Bezzina, 2005; Albahri, 2005).

O *American Petroleum Institute* (*API*) apresenta algumas destas inúmeras correlações nos dezesseis capítulos do *API Technical Data Book on Petroleum Refining* (2005), as quais foram desenvolvidas, em sua maioria, para elencos específico de petróleos, de elevado conteúdo de frações leves, encontrados no oeste dos Estados Unidos e no Oriente Médio e que, segundo Tissot-Wellthe (1978), Tabela 2.2, são classificados como parafínicos, parafínicos-naftênicos e alguns poucos naftênicos.

Tabela 2.2 Classificação de Petróleos segundo Tissot e Welthe (1978)

Concentração em volume no resíduo do óleo cru acima de 210°C			Tipo de Óleo cru	Teor de Enxofre no Óleo
S: saturados AA: aromáticos + + resinas + + asfaltenos	P: parafinas N: naftênicos			
S > 50% AA < 50%	P > N e P > 40%		Parafínicos	< 1%
	P ≤ 40%; N < 40%		Parafínico-Naftênicos	< 1%
	N > P e N> 40%		Naftênicos	< 1%
S < 50% AA > 50%	P >10%		Aromáticos-Intermediários	> 1%
	P< 10%	N > 25%	Aromático-Naftênicos	< 1%
		N <25%	Aromático-Asfálticos	> 1%

No entanto, no atual contexto da indústria do petróleo e em uma perspectiva futura, há a necessidade de se cobrir uma faixa mais ampla de crus e frações mais pesadas onde os modelos ora existentes nem sempre são válidos. Este ponto é ilustrado pela Figura 2.1, a qual mostra a evolução com o tempo do °API do petróleo refinado no Brasil.

Um outro ponto que reforça esta necessidade é a demanda crescente de derivados mais leves e com maior exigência de qualidade, como mostrado nas Figuras 2.2 e 2.3, os quais devem ser obtidos por processos de transformação. Para atender este contexto, é necessário se dispor dos processos de transformação de

frações pesadas e resíduos em frações leves e médias, permitindo a adequação do perfil do refino ao da demanda do mercado.

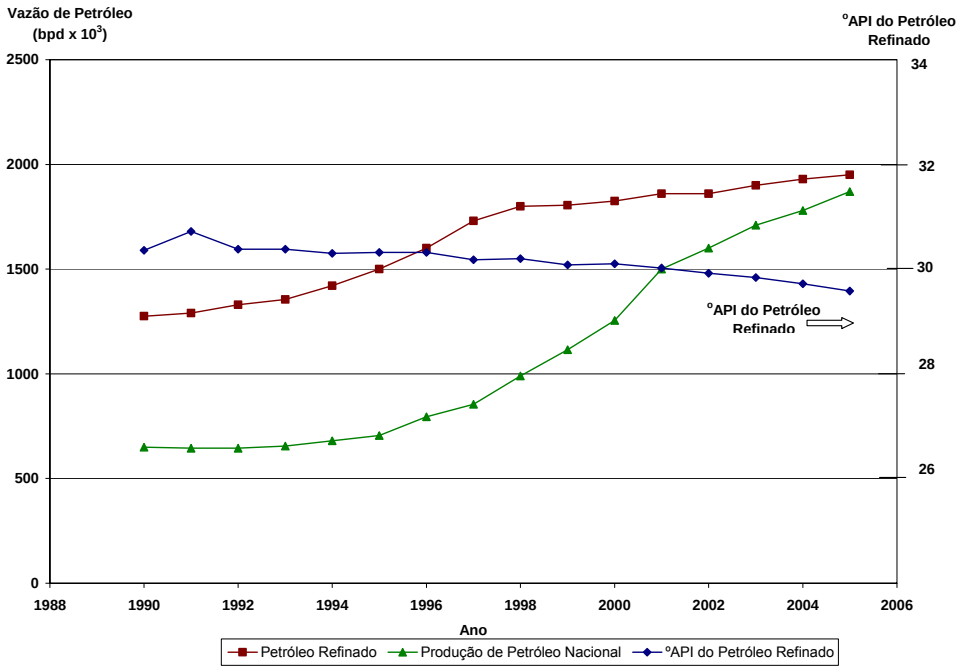
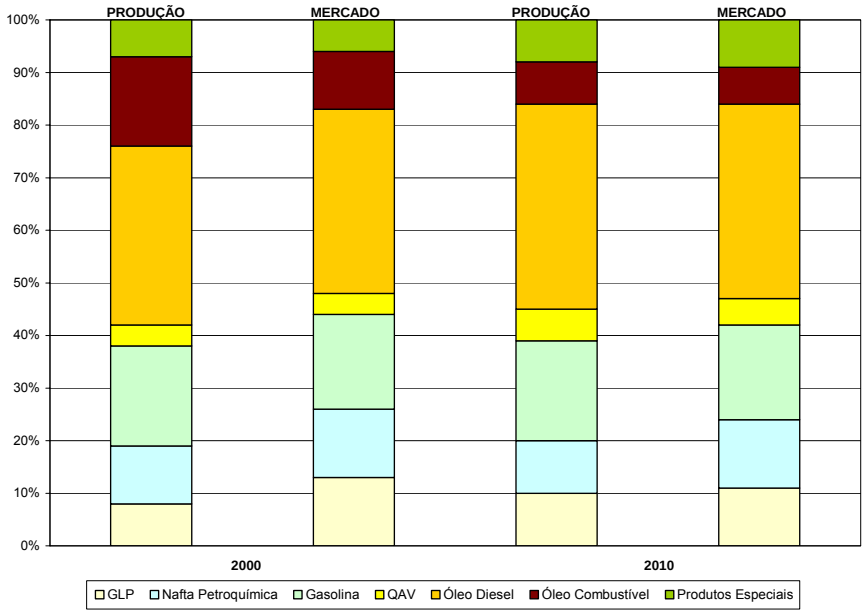


Figura 2.1 Evolução da produção de petróleo brasileira e da vazão e do °API do petróleo refinado no Brasil



Fonte Petrobras/Abastecimento

Figura 2.2 Evolução da produção e consumo brasileiro de derivados

	Teor de Enxofre (ppm)									
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Gasolina Comum C	1000						400		80	
Óleo Diesel Interior	3500					2000			500	
Óleo Diesel Metropolitano	1000					500			50	

Fonte Agência Nacional de Petróleo

Figura 2.3 Evolução da especificação de enxofre na gasolina e diesel no Brasil

2.3 DESAFIOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Desde o início da indústria de petróleo, detectou-se a necessidade de se dispor de métodos de estimativa da caracterização físico-química das frações do petróleo, devido à dificuldade de se dispor de métodos analíticos que forneçam estes dados a um custo baixo, tal como citaram Van Nes e Van Westen (1951) em seu livro *Aspects of the Constitution of Mineral Oils* e reafirmaram Altgelt e Boduszynski (1994), mais recentemente.

"...a separação das frações pesadas em componentes individuais é uma empreitada sem esperança. Mesmo a preparação e identificação de frações uniformes – contendo exclusivamente moléculas de mesmo tipo e tamanho – é extremamente difícil e demanda muito tempo."

Esta afirmação, feita há mais de 50 anos, ainda permanece atual, tornando-se cada vez mais presente na medida em que cresce a necessidade de conhecimento físico-químico do petróleo e suas frações, especialmente as pesadas. Quanto maior o ponto de ebulição da fração de petróleo, maior a sua complexidade química e tanto mais difícil e cara é a sua caracterização por técnicas analíticas de laboratório.

O emprego da cromatografia gasosa permite, de forma usual, a determinação da composição molecular de naftas leves, de ponto de ebulição menor que 130°C. Para naftas pesadas, de ponto de ebulição entre 130°C e 220°C, a aplicação da cromatografia gasosa é mais problemática. Neste caso, opta-se pela sua separação em grupos de compostos, conhecida como cromatografia gasosa PIONA que fornece a composição química por grupos de compostos do tipo parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos de mesmo número de átomos de

carbono. Para as frações médias e pesadas de destilação destinadas à produção de querosene de aviação, entre 180 ^{o}C e 240 ^{o}C, de diesel, entre 240 ^{o}C e 360 ^{o}C, e gasóleo, entre 360 ^{o}C e 550 ^{o}C, aplica-se a espectrometria de massa combinada com a cromatografia gasosa e/ou líquida, para se conhecer sua composição em termos de famílias de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e poli-aromáticos.

Para todas estas frações, é possível ainda determinar as diversas propriedades necessárias à sua caracterização, embora isto se torne cada vez mais difícil pela presença cada vez maior de compostos de elevado ponto de ebulição e de grande complexidade química.

Os resíduos da destilação a vácuo não podem ser separados por destilação, o que, a princípio, já se constitui em um obstáculo. Também são muito difíceis de analisar do ponto de vista químico, podendo-se empregar cromatografia líquida, precedida de extração seletiva, para separá-los em classes de compostos presentes - saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Novos procedimentos de separação estão em desenvolvimento, destacando-se a chamada destilação molecular, "*short path*". Por este processo, consegue-se separar uma fração com ponto de ebulição entre 550 ^{o}C e 700° C, sobre a qual pode ser conduzida a técnica de cromatografia líquida associada à espectrometria de massas, obtendo-se informações semelhantes às obtidas para as frações de gasóleo de vácuo. Porém, as técnicas disponíveis são muito trabalhosas, de alto custo, e os resultados são frequentemente discordantes entre si. Para fins de pesquisas, recentemente foi utilizada uma enorme máquina de espectroscopia de massa, desenvolvida originalmente para identificar partículas nucleares e compostos individuais de massa molar até 1000 kg/kmol, para análise de um óleo brasileiro e de outros de outras origens (Rodgers, 2002). A composição das frações residuais ainda permanece bastante desconhecida, apesar dos grandes esforços de pesquisa realizados. Em termos de composição química, pode-se obter a porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio por análise elementar e as porcentagens de carbono aromático e de carbono saturado por ressonância magnética nuclear (RMN).

CAPÍTULO 3 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELA VISCOSIDADE

A viscosidade é uma propriedade utilizada como requisito de qualidade aplicável a quase todos os derivados do petróleo, combustíveis e lubrificantes, com exceção do GLP e da gasolina. A viscosidade representa a resistência ao escoamento de uma substância, sendo ainda utilizada para traduzir características de lubrificação e como referência para facilidade de nebulização dos derivados. A propriedade mais adequada para esta última finalidade é a tensão superficial, definida como a força que deve ser aplicada ao fluido para se formar uma superfície de área unitária. No entanto, devido à dificuldade de se dispor desta propriedade a um baixo custo, emprega-se a viscosidade para este fim, uma vez que estas duas propriedades apresentam ótima correlação para produtos de mesma natureza química.

A determinação da viscosidade cinemática de frações de petróleo é feita a partir da aplicação da lei de Poiseuille, a qual mostra que, para regime laminar e permanente, a viscosidade de um fluido newtoniano de massa específica (ρ), a uma pressão (P), é proporcional ao tempo decorrido (t) para que um dado volume da substância (V) escoe em um dado comprimento (L) através de um tubo capilar de raio (R). A unidade da viscosidade cinemática no sistema internacional (SI) é m^2/s.

$$\nu = \frac{\pi}{8} P R^4 \frac{1}{\rho} \frac{t}{V L} \tag{3.1}$$

A determinação da viscosidade cinemática é feita em aparelhos denominados viscosímetros, através de ensaios onde se registra o tempo necessário ao escoamento por gravidade de um volume determinado de líquido através de um capilar. Isto é feito sob controle preciso e reprodutível de temperatura e de desnível da amostra no viscosímetro. A viscosidade é, então, calculada a partir do tempo de escoamento da amostra e do fator de calibração do viscosímetro.

Este método de análise fornece boa característica de precisão apresentando repetibilidade entre 0,35% e 1,3% do valor médio e reprodutibilidade entre 0,4% e 4,0% do valor médio de acordo com o tipo do produto e temperatura do ensaio. A norma Brasileira para sua execução é a MB-293 e a norma ASTM é a D - 445.

Dispõem-se de diversos tipos de viscosímetros de diferentes calibres para a determinação da viscosidade cinemática. Estes viscosímetros devem ser selecionados em função da faixa de viscosidade, tendo como critério adicional a faixa de tempo de escoamento mínimo de 200 segundos e máximo de 1 000 segundos, por razões de se ter maior precisão.

A viscosidade absoluta de petróleo e derivados não é determinada com a mesma freqüência que a viscosidade cinemática. Ela é usualmente utilizada em operações de produção de petróleo, onde se determina a viscosidade absoluta de emulsões ou do petróleo desidratado. Também se emprega a viscosidade absoluta para alguns produtos mais pesados, como os lubrificantes, devido à necessidade de medidas reológicas sob pressão e, como os asfaltos, devido à sua condição de fluido não-newtoniano.

3.1 TEORIA CLÁSSICA SOBRE A VISCOSIDADE

O modelo de escoamento proposto por Newton estabelece que a tensão de cisalhamento (τ_{yx}) é proporcional ao negativo do gradiente local de velocidade $-\frac{dv_x}{dy}$ ao longo do eixo perpendicular à direção do movimento do fluido. Isto é válido para gases e para a maioria dos líquidos simples, que tomam o nome de fluidos newtonianos. A constante de proporcionalidade é denominada viscosidade absoluta ou dinâmica, sendo função da natureza, da pressão e da temperatura do fluido. Assim, se (μ) representa a viscosidade absoluta ou dinâmica do fluido, tem-se:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \tag{3.2}$$

A Equação 3.2 pode ser interpretada como se o fluido em movimento adquirisse uma quantidade de movimento na sua camada mais inferior e transferisse parte desta quantidade para suas vizinhanças mais próximas, fazendo com que esta camada se mantivesse em movimento. Esta transferência ocorreria de camada a camada do fluido ao longo da direção (y). A tensão (τ_{yx}) pode ser entendida como o fluxo de quantidade de movimento (x) na direção (y) e a viscosidade (μ) como o atrito interno entre as camadas do fluido na direção (y), que se opõem ao seu movimento na direção (x).

Em algumas fórmulas, aparece o quociente entre a viscosidade absoluta e a massa específica (ρ), que é chamada de viscosidade cinemática (ν):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{3.3}$$

A dimensão da viscosidade absoluta é a de unidade de massa por unidade de comprimento por unidade de tempo, enquanto a de viscosidade cinemática é a de unidade comprimento ao quadrado por unidade de tempo.

No sistema SI, a unidade da viscosidade absoluta é o pascal-segundo (Pa.s), sendo bastante utilizada na indústria do petróleo a unidade centipoise (cP), que corresponde a 1 mPa.s. A viscosidade cinemática é expressa no SI como m^2/s, sendo muito usada a unidade centistoke (cSt), que corresponde a 10^{-6} m^2/s.

Pela lei de Newton, Equação 3.2, para um fluido newtoniano, o gráfico da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento apresenta-se como uma reta passando pela origem, cuja inclinação é a viscosidade absoluta do fluido. Entretanto, para alguns líquidos, a variação da tensão com o gradiente de velocidade não se apresenta desta forma. Tais fluidos são classificados como não-newtonianos podendo ocorrer diversas situações. Nestes casos, o comportamento do fluido é expresso por:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \tag{3.4}$$

A grandeza (η) é conhecida como viscosidade aparente ou efetiva. Nas regiões em que (η) decresce com a taxa de cisalhamento, o fluido é classificado como pseudo-plástico. Nas regiões em que (η) cresce com a taxa de cisalhamento, é classificado como dilatante. Entre os pseudo-plásticos destacam-se os do tipo Bingham, para os quais é válido o seguinte modelo, onde (τ_0) corresponde ao limite de deformabilidade do fluido:

$$\tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} + \tau_0 \ , \ \text{se} \ |\tau_{yx}| > \tau_0 \tag{3.5}$$

$$(\frac{dv_x}{dy}) = 0 \quad , \quad \text{se} \quad |\tau_{yx}| < \tau 0$$

A viscosidade das substâncias depende da pressão e da temperatura do fluido, tendo os gases comportamento diferente dos líquidos. A viscosidade de gases de baixa densidade cresce com a temperatura e a pressão, enquanto que a viscosidade de líquidos cresce com a pressão, porém, usualmente, decresce com a temperatura. Isto pode ser explicado pela longa distância de colisão entre as moléculas que ocorre nos gases, o que permite que suas moléculas transfiram, integralmente, sua quantidade de movimento.

Tal não ocorre nos líquidos, pois suas moléculas percorrem curtas distâncias antes de colidirem, o que torna a colisão entre moléculas o principal mecanismo para a transferência de quantidade de movimento. Isto pode ser explicado com maior profundidade pela teoria cinética dos gases e por teorias sobre a viscosidade de líquidos, entre as quais se destaca a de Eyring.

3.2 MODELOS DE VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS COM A TEMPERATURA

Para os gases de baixa densidade, a relação entre a viscosidade e a temperatura foi, e ainda tem sido, estudada intensivamente. Do ponto de vista molecular, pode-se considerar o gás constituído por esferas rígidas de diâmetro (d), massa (m) e com concentração igual a (n) moléculas por unidade de volume. Considera-se que esta concentração (n) seja tão baixa que implique em que a distância média entre moléculas seja muito maior do que o diâmetro (d) das moléculas. Desta forma, a quantidade de movimento é transferida, principalmente, pelas moléculas em queda livre, e muito pouco pela colisão entre moléculas. A aplicação da teoria cinética dos gases conjugada com a lei de Newton para o cálculo da velocidade e do percurso livre médio molecular de um gás, constituído por esferas de diâmetro (d), massa (m), a temperatura (T) permite chegar à seguinte expressão (Bird, 1966):

$$\mu = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \quad \frac{(mkT)^{1/2}}{d^2} \tag{3.6}$$

Onde (k) representa a constante de Boltzman e (T) a temperatura absoluta.

Esta relação, apesar de não apresentar boa precisão, indica que a variação da viscosidade com a temperatura é positiva, o que é comprovado experimentalmente.

Para líquidos, existem diversas aproximações teóricas propostas, destacando-se os seguintes tipos entre os mais importantes (Al-Besharah, 1989):

Mecânica Estatística: teoria de transferência de momento em fluidos densos baseada na teoria molecular (Khan, 1984). Por esta teoria, deriva-se uma expressão para a viscosidade, pelo equacionamento da conservação média de momento a nível microscópico para dar a correspondente equação a nível macroscópico obtida através da mecânica do contínuo, onde a viscosidade é um coeficiente de transporte empírico.

O tratamento rigoroso desta teoria ainda não permitiu que se chegasse a resultados precisos, ocorrendo desvios muito elevados. Além disto, a aplicação desta teoria é impraticável pela dificuldade de sua avaliação numérica. Diversas correlações foram propostas para se chegar a resultados precisos, entretanto não se obteve sucesso. A aplicação desta teoria é complexa, exigindo o uso de método de cálculo computacional, mesmo para substâncias simples, o que torna impraticável a sua aplicação a misturas líquidas (Khan, 1984).

Teoria dos estados correspondentes: Teoria em que propriedades que dependem de forças inter-moleculares são relacionadas às propriedades críticas. Diversos modelos têm sido propostos entre os quais o de Ely e Hanley (1981).

Também neste caso, apesar de ser viável a aplicação destes modelos a frações de petróleo, os resultados ainda não são considerados satisfatórios, necessitando maior investigação.

Teoria dos Modelos: as mais importantes teorias de modelos baseadas no princípio do transporte de momento são as de Eyring (1936, 1941), a de Hildebrand (1977) e a combinação destas duas teorias.

3.2.1 Modelo Semi-Teórico de Eyring

Eyring (1936, 1941) considerou que a teoria da velocidade de reação poderia ser aplicada ao estudo da viscosidade, uma vez que o escoamento de um líquido é um processo que se passa em taxas, através das diversas camadas de moléculas do líquido na direção perpendicular ao escoamento. Esta teoria permite a estimativa da viscosidade a partir de outras propriedades físicas e de sua variação com a temperatura.

Em um líquido em repouso, as moléculas estão em constante movimento, entretanto, como elas estão muito próximas, seus movimentos estão restritos a vibração de cada molécula dentro de uma barreira energética ($\Delta \overline{G}^{\neq}$) formada pelos seus vizinhos mais próximos.

Eyring (1936, 1941) sugeriu que um líquido em repouso sofra rearranjos contínuos, onde a cada momento uma molécula ultrapassa esta barreira energética indo para um sítio vazio, com novos vizinhos. Assim, uma molécula move-se na direção dos eixos cartesianos em saltos de comprimento (a) com uma freqüência (f) por molécula, que é dada pela seguinte equação:

$$f = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta \overline{G}_0^{\neq}}{RT}} \tag{3.7}$$

As constantes (k), (h) e (R) são as constantes de Boltzman, de Planck e dos gases e ($\Delta \overline{G}_0^{\neq}$) é a energia livre molar de ativação do líquido em repouso.

Em um fluido em escoamento na direção (x), a freqüência dos rearranjos moleculares é aumentada pela aplicação da tensão (τ_{yx}), o que pode ser explicado pela variação da energia livre de ativação devido à aplicação desta tensão.

Considera-se que a menor distância entre moléculas de duas camadas adjacentes seja dada por (δ) e que (a) seja a distância entre duas posições de equilíbrio de uma molécula, isto é, a distância correspondente aos dois saltos sucessivos da molécula. Sob a tensão(τ_{yx}), a barreira energética será dada por:

$$\Delta \overline{G}^{\neq} = \Delta \overline{G}_0^{\neq} \pm \left(\frac{a}{\delta}\right)\left(\frac{\tau_{yx} V_M}{2}\right) \tag{3.8}$$

Onde V_M é o volume molar do líquido e $\pm(\frac{a}{\delta})(\frac{\tau_{yx}V_M}{2})$ é uma aproximação do trabalho fornecido à molécula para ela se mover através da barreira energética a favor, sinal (+), ou contra, sinal (-), à tensão aplicada.

Considerando que uma molécula possa dar (f_1) saltos na direção do escoamento e (f_2) saltos na direção contrária ao escoamento, estas freqüências de saltos serão dadas por:

$$f_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta\overline{G}_0^{\neq}/RT} e^{+(\frac{a}{\delta})(\frac{\tau_{yx}V_M}{2RT})} \tag{3.9}$$

$$f_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta\overline{G}_0^{\neq}/RT} e^{-(\frac{a}{\delta})(\frac{\tau_{yx}V_M}{2RT})} \tag{3.10}$$

Considerando um perfil linear entre as camadas, o gradiente da velocidade de saltos das moléculas para sítios vazios de camadas adjacentes situadas a distância (δ) é dado por:

$$-\frac{dv_x}{dy} = \frac{a}{\delta}(f_1 - f_2) \tag{3.11}$$

Combinando as Equações 3.9, 3.10 e 3.11:

$$-\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} = \frac{\mathrm{a}}{\delta}\left(\frac{\mathrm{k}T}{h} e^{-\Delta\overline{G}_0^{\neq}/RT}\right)\left(e^{+(\frac{a}{\delta})(\frac{\tau_{yx}V_M}{2RT})} - e^{-(\frac{a}{\delta})(\frac{\tau_{yx}V_M}{2RT})}\right) \tag{3.12}$$

$$-\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} = \frac{\mathrm{a}}{\delta}\left(\frac{kT}{h} e^{-\Delta\overline{G}_0^{\neq}/RT}\right)\left(2\,\mathrm{senh}\,\frac{a\tau_{xy}V_M}{2\delta RT}\right) \tag{3.13}$$

A Equação 3.13 representa o modelo de Eyring para fluidos não-newtonianos usada para líquidos em geral.

Considerando-se que, se o termo $\frac{a\tau_{xy}\overline{V}}{2\delta RT}$ da Equação 3.13 for bem menor do que a unidade, esta equação torna-se consistente com a definição de fluidos newtonianos e, a partir de outras admissões, chega-se a expressão proposta por Eyring (1941), dado pela Equação 3.14, onde (N) é o número de Avogrado:

$$\mu = (\frac{\delta}{a})^2 (\frac{Nh}{V_M})\, e^{-\Delta\overline{G}_0^{\neq} / RT} \tag{3.14}$$

Desde que se possa considerar que o volume molar varie muito pouco com a temperatura e que a energia de ativação para um dado fluido também possa ser considerada constante com a temperatura, a Equação 3.14 mostra que a viscosidade absoluta de líquidos decresce exponencialmente com o aumento de temperatura, de uma forma particular para cada substância.

Os parâmetros da equação indicam que esta forma de dependência da viscosidade com a temperatura é função do tamanho da molécula, da densidade ou do volume molar e de sua energia de ativação.

Pode-se considerar que a distância entre duas posições de equilíbrio de uma molécula seja aproximadamente igual à distância entre duas camadas adjacentes, o que leva a considerar ($\frac{\delta}{a}$) igual à unidade, sem perda de precisão significativa.

Eyring et alli (1941) ajustaram dados experimentais de hidrocarbonetos para calcular a energia de ativação através do seu modelo e verificaram que ($\Delta\overline{G}_0^{\neq}$) é praticamente constante com a temperatura para um dado fluido. Correlacionando a energia livre de ativação ($\Delta\overline{G}_0^{\neq}$) com a energia de vaporização $\Delta\overline{U}_{vap}$, Eyring propôs a seguinte equação:

$$(\Delta\overline{G}_0^{\neq}) = 0{,}408 \times \Delta\overline{U}_{vap} \tag{3.15}$$

Com esta aproximação, a Equação 3.14 torna-se:

$$\mu = (\frac{N\,h}{V_M})\, e^{-0{,}408\,\Delta\overline{U}vap / RT} \tag{3.16}$$

Por sua vez, a energia interna de vaporização ($\Delta\overline{U}_{vap}$) pode ser calculada aproximadamente pela regra de Trouton:

$$(\Delta\overline{U}_{vap}) = (\Delta\overline{H}_{vap}) - R \times T_b = 9{,}4 \times R \times T_b \tag{3.17}$$

A Equação 3.17 aplicada em 3.16 resulta em:

$$\mu = \left(\frac{N\,h}{V_M}\right) e^{3,8T_b\,/\,T} \tag{3.18}$$

Esteves (2003) propôs um modelo termodinâmico para correlacionar a energia livre de ativação de soluções eletrolíticas pela consideração de que esta energia seja igual à energia livre de McMillan-Mayer da solução. O modelo aplicado para soluções eletrolíticas para se avaliar a viscosidade em função da concentração apresentou bons resultados.

3.2.2 Modelo Empírico de Walther-ASTM

Walther (1931) propôs uma equação empírica que guarda alguma similaridade, com as apresentadas pelos dois autores anteriores, o que será discutido posteriormente:

$$\log(\log(\nu + 0,6)) = A - B\log(T) \tag{3.19}$$

Onde (ν) representa a viscosidade cinemática dada pela relação (μ/ρ), sendo (ρ) a massa específica do fluido.

Posteriormente, a expressão de Walther foi adaptada pela ASTM (1998) para a Equação 3.20, aplicada com ótima precisão para petróleos e suas frações:

$$\log(\log(z)) = A - B\log(T) \tag{3.20}$$

$$z = \nu + 0,7 + C - D + E - F + G - H \tag{3.21}$$

$$C = e^{(-1,14883 - 2,65868\nu)} \tag{3.22}$$

$$D = e^{(-0,0038138 - 12,5645\nu)} \tag{3.23}$$

$$E = e^{(5,46491 - 37,6289\nu)} \tag{3.24}$$

$$F = e^{(13,0458 - 74,6851\nu)} \tag{3.25}$$

$$G = e^{(37,4619-192,643\nu)} \tag{3.26}$$

$$H = e^{(80,4945-400,468\nu)} \tag{3.27}$$

Os parâmetros C, D, E, F, G, H são considerados iguais a zero de acordo com os limites abaixo:

$C = 0$ 2 x10^7 > ν > 2,0 cSt (3.28)

$D = 0$ 2 x 10^7 > ν > 1,65 cSt (3.29)

$E = 0$ 2 x 10^7 > ν > 0,90 cSt (3.30)

$F = 0$ e $G = 0$ 2 x 10^7 > ν > 0,30 cSt (3.31)

$H = 0$ 2 x 10^7 > ν > 0,24 cSt (3.32)

Acima de 2,0 cSt todas as constantes C, D, E, F, G, H são nulas enquanto que abaixo de 0,24 cSt todas são diferentes de zero e devem ser calculadas pelas equações acima. Expressões simplificadas sugeridas pela ASTM (2002) permitem o cálculo rápido da viscosidade, principalmente em caso de interpolações:

$$z = \nu + 0,7 + f(\nu) \tag{3.33}$$

$$f(\nu) = e^{\left(-1,47 - 1,84\,\nu - 0,51\,\nu^2\right)} \tag{3.34}$$

$$\nu = [z - 0,7] - e^{\left(-0,7487 - 3,295[z-0,7] + 0,6119[z-0,7]^2 - 0,3193[z-0,7]^3\right)} \tag{3.35}$$

Verifica-se que, pelo modelo de Walther-ASTM, Equação 3.20, a viscosidade decresce exponencialmente com a temperatura, porém de forma mais importante do que o modelo de Eyring, uma vez que a temperatura está afetada pelo expoente (*B*). Os parâmetros (*A*) e (*B*) são característicos de cada substância.

3.2.3 Modelo Empírico de Andrade

Andrade (1934) propôs uma equação similar à de Eyring, porém de forma empírica:

$$\mu = a\, e^{-b/T} \tag{3.36}$$

Nesta equação, (*a*) e (*b*) representam parâmetros ajustáveis de acordo com o tipo de fluido, em função da temperatura de ebulição (T_b) e do volume molar (V_M) ou densidade (d). A Equação 3.36 combinada com a Equação 3.18 permite chegar às seguintes relações para (*a*) e (*b*):

$$a = \left(\frac{N\,h}{V_M}\right) = (d\ N\ h) \tag{3.37}$$

$$b = 3{,}8\,T_b \tag{3.38}$$

3.2.4 Modelo Empírico de Cornelissen-Waterman

Posteriormente a esses pesquisadores, Cornelissen e Waterman (1955) sugeriram a seguinte expressão para representar a variação da viscosidade com a temperatura para frações de petróleo, visando corrigir os desvios que ocorrem na fórmula de Eyring:

$$\log(\nu) = \frac{\alpha}{T^{\beta}} + \gamma \tag{3.39}$$

Onde α, β e γ, segundo os autores, são parâmetros que dependem da substância. Este modelo propõe uma maior influência da temperatura, afetada pelo expoente (β), a qual colocada de outra forma resulta em:

$$\nu = e^{\alpha / T^{\beta} + \gamma} \tag{3.40}$$

Onde (ν) representa a viscosidade cinemática dada pela relação (μ/ρ), sendo (ρ) a massa específica do fluido.

O modelo de Cornelissen-Waterman apresenta similaridade com o modelo de Walther-ASTM, uma vez que escrita na forma logarítmica resulta em:

$$(\log(\log(\nu) - \gamma) = \log(\alpha) - \beta \log(T) \tag{3.41}$$

Onde:

$$\alpha = A \tag{3.42}$$

$$\beta = B \tag{3.43}$$

$$\log(\log(\nu) - \gamma) = \log(\log(\nu - 0{,}7)) \tag{3.44}$$

Segundo Cornelissen e Waterman (1958), o valor de β para óleos lubrificantes está em torno de 3,5, o que é da mesma ordem de grandeza que o valor de (*B*) da equação Walther-ASTM para estes óleos.

Comparando-se estes modelos de viscosidade-temperatura, o fato mais importante para a caracterização de frações de petróleo é que todos eles, seja o de Walther-ASTM e o de Cornelissen-Waterman, seja o de Eyring ou o de Andrade, concordam em que a viscosidade tomará valores de acordo com a forma das moléculas e com as forças de atração e repulsão que ocorrem intra e intermoléculas. Moléculas maiores apresentam maior energia de interação entre elas, necessitando maior energia para escoar, tendo, portanto, maior viscosidade. Também concordam que os parâmetros da equação viscosidade-temperatura sejam característicos de cada substância. Esta verificação leva a concluir que os parâmetros destes modelos podem se tornar grandezas excelentes para a caracterização de frações de petróleo, especialmente para as pesadas, quando não se dispõe da temperatura de ebulição.

3.2.5 Modelo Empírico de Mehrotra-Moharam

Posteriormente, alguns autores como Merhotra (1991), Abdel-Latif et alli (1999) e Ösdogan (2001) apresentaram modificações na equação Walther-ASTM, em busca de um possível redução dos desvios na previsão da variação da viscosidade com a temperatura e de torná-lo preditivo. Estas sugestões não foram incorporadas pela ASTM, pois se mostraram menos precisas que o modelo adotado. Entre estas, citam-se a de Mehrotra (1996) adaptada por Moharam (1999):

$$\ln(\ln(\nu + 0{,}8)) = a_1 + a_2 \log(T) \tag{3.45}$$

Os parâmetros a_1 e a_2 podem ser correlacionados por:

$$a_1 = 5{,}489 + 0{,}148(T_b)^{0,5} \quad (3.46)$$

$$a_2 = -3{,}7 \quad (3.47)$$

Nesta equação (ν), é a viscosidade cinemática em mm^2/s, (T) a temperatura absoluta em kelvin e (T_b) é o ponto de ebulição em kelvin.

3.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS VISCOSIDADE-TEMPERATURA A FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Neste trabalho foram avaliados os modelos de Walther, de Eyring e de Mehrotra-Moharam usando dados de viscosidade cinemática de hidrocarbonetos e de frações de petróleo obtidos das seguintes fontes:

- DIPPR®;
- Beg-Amin-Hussein (1988);
- Al-Besharah (1989).

Os dados de Al-Besharah e de Beg-Amin-Hussein, bem como os coeficientes de correlação R^2 obtidos pela aplicação de cada modelo para cada fração de petróleo estudada, estão mostrados nas Tabelas 3.1 a 3.4. As Figuras 3.1 a 3.18 mostram os desvios entre os valores experimentais e os valores obtidos para cada um dos modelos para os dados mostrados nas Tabela 3.1 a 3.4. A Tabela 3.5 e as Figuras 3.19 a 3.24 mostram os ajustes para hidrocarbonetos puros parafínicos, naftênicos, alquil-naftênicos, aromáticos e alquil-aromáticos.

Verifica-se, através dos coeficientes R^2 e pelos desvios que ocorrem entre os valores experimentais e calculados, que o modelo de Walther-ASTM apresenta melhores resultados do que os modelos de Eyring e de Mehrotra-Moharam, principalmente para os valores mais elevados de viscosidade, como evidenciado nas Figuras 3.3, 3.6, 3.9, 3.12, 3.15, 3.18 e 3.19 a 3.24.

Apesar de o modelo de Eyring fornecer resultados próximos aos experimentais, para baixos valores de viscosidade, na realidade ainda existe, como notado por Cornelissen-Waterman (1955) e citado por Al Besharah (1989), algum aspecto teórico que não foi por ele considerado, o que leva a desvios. De fato, ocorre uma maior influência da temperatura do que o proposto pelo modelo de Eyring, porém considerada pelo modelo de Walther-ASTM através do parâmetro *(B)*.

Tabela 3.1 Dados de viscosidade publicados por Al-Besharah (1989) de frações de petróleo a diferentes temperaturas

	Petróleo Sabriaya	Petróleo Wafra-Rata	Petróleo do Norte do Kuwait	
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s			
10	14,22	163,40	2193,00	
20	9,51	81,46	887,90	
30	7,14	51,81	426,40	
40	5,96	34,63	223,50	
50	4,85	24,98	130,00	
	Querosene	Gasóleo pesado	Resíduo	
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s			
20	1,91	65,95	-	
40	1,38	21,24	2100,00	
60	1,05	10,51	433,00	
100	0,85	3,94	58,60	
	Óleo Básico Leve	Óleo Básico Médio	Óleo Básico Pesado	Óleo Básico *Bright*
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s			
20	45,34	177,70	424,70	1756,00
40	19,31	60,21	125,90	425,50
100	4,00	8,03	13,17	29,93

Tabela 3.2 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Berri

	Petróleo Berri				
	Nafta	Querosene	Diesel	Gasóleo	Resíduo
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s				
40	0,74	1,63	3,49	15,46	
50	0,68	1,40	2,95	10,97	
60	0,62	1,22	2,44	8,13	
70	0,56	1,08	2,03	6,18	
80	0,52	0,96	1,75	4,98	
90		0,87	1,53	4,07	
100		0,78	1,37	3,39	
110		0,72	1,22	2,90	
120		0,66	1,09	2,51	23,85
130		0,61	1,01	2,16	18,42
140		0,57	0,90	1,91	13,33
150		0,52	0,83	1,68	11,06
160		0,49	0,75	1,49	9,06
170		0,45	0,69	1,34	7,38
180		0,43	0,62	1,23	6,25
190				1,12	5,27
200				1,03	4,63

Tabela 3.3 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Árabe Pesado

	Petróleo Árabe Pesado			
	Nafta	Querosene	Diesel	Gasóleo
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s			
40	0,75	1,70	3,76	19,14
50	0,68	1,45	3,04	13,17
60	0,62	1,27	2,50	9,50
70	0,57	1,11	2,10	7,27
80	0,52	0,99	1,82	5,66
90		0,89	1,57	4,61
100		0,81	1,40	3,85
110		0,74	1,25	3,16
120		0,68	1,13	2,70
130		0,63	1,01	2,39
140		0,58	0,92	2,04
150		0,54	0,84	1,78
160		0,50	0,77	1,60
170		0,47	0,71	1,44
180		0,44	0,66	1,29
190				1,18
200				1,08

Tabela 3.4 Dados de viscosidade publicados por Beg-Amin-Hussein (1988) de frações de petróleo a diferentes temperaturas - petróleo Árabe Médio

	Petróleo Árabe Médio			
	Nafta	Querosene	Diesel	Gasóleo
T ^{0}C	Viscosidade mm^2/s			
40	0,77	1,65	3,47	17,32
50	0,69	1,42	2,82	12,10
60	0,62	1,24	2,35	8,90
70	0,58	1,09	1,99	6,78
80	0,53	0,98	1,80	5,36
90		0,88	1,52	4,42
100		0,80	1,33	3,63
110		0,73	1,21	3,06
120		0,67	1,09	2,63
130		0,62	0,97	2,26
140		0,57	0,89	1,99
150		0,53	0,81	1,77
160		0,50	0,75	1,58
170		0,47	0,69	1,42
180		0,43	0,65	1,28
190				1,16
200				1,07
Coeficiente R^2 ASTM	0,9974	0,9958	0,9963	0,9963
Coeficiente R^2 Eyring	0,9967	0,9941	0,9943	0,9912

Tabela 3.5 Comparação dos modelos de Walther-ASTM, Eyring e Mehotra-Moharam para os dados de viscosidade de frações de petróleo obtidos por Al Besharah (1989) e Beg-Amin-Hussein (1988)

		EYRING				MEHROTRA-MOHARAM				WALTHER-ASTM			
		DESVIOS ABSOLUTOS %			R^2	DESVIOS ABSOLUTOS %			R^2	DESVIOS ABSOLUTOS %			R^2
		Médio	Máximo	Minimo		Médio	Máximo	Minimo		Médio	Máximo	Minimo	
Al-Besharah Cortes	Querosene	5,18	7,63	2,65	0,9674	4,79	7,95	1,64	0,9612	4,47	7,53	2,04	0,9812
	Gasóleo pesado	13,36	15,99	10,77	0,9820	3,18	6,83	1,45	0,9986	3,08	5,93	1,53	0,9989
	Resíduo	10,79	17,13	5,77	0,9940	2,58	3,87	0,99	0,9997	2,51	3,60	0,93	0,9997
Al-Besharah Petróleos	Sabriaya	3,93	6,19	1,27	0,9827	3,03	5,01	1,25	0,9900	2,77	4,96	1,23	0,9905
	Wafra-Rata	4,91	7,57	1,33	0,9876	5,31	10,18	0,66	0,9955	2,41	3,18	1,06	0,9956
	Norte Kwait	4,80	7,47	1,76	0,9965	1,07	1,83	0,64	0,9998	0,80	0,98	0,62	0,9998
Beg-Amin Árabe Berry	Nafta	0,30	0,57	0,09	0,9993	10,42	15,10	5,24	0,9981	0,35	0,53	0,16	0,9994
	Querosene	1,02	2,84	0,01	0,9991	9,00	21,37	0,13	0,9968	0,55	1,66	0,01	0,9997
	Diesel	2,09	3,55	0,21	0,9978	2,98	7,29	0,32	0,9992	1,27	4,23	0,12	0,9990
	Gasóleo	5,96	16,49	0,08	0,9917	1,17	3,76	0,00	0,9997	0,81	2,26	0,08	0,9998
	Resíduo	3,17	6,26	0,36	0,9952	2,07	6,25	0,16	0,9989	1,27	4,32	0,09	0,9999
Beg-Amin Árabe Médio	Nafta	0,58	1,44	0,06	0,9967	9,69	14,58	5,56	0,9948	0,59	1,48	0,08	0,9994
	Querosene	0,98	2,78	0,09	0,9991	8,68	20,79	0,02	0,9968	0,49	1,46	0,05	0,9997
	Diesel	2,14	5,72	0,01	0,9973	3,94	8,01	0,98	0,9966	0,85	3,26	0,17	0,9995
	Gasóleo	6,43	17,31	0,37	0,9912	1,09	4,08	0,06	0,9998	0,66	1,49	0,10	0,9999
Beg-Amin Árabe Pesado	Nafta	0,07	0,15	0,01	0,9998	10,06	14,82	5,37	0,9998	0,13	0,33	0,04	0,9999
	Querosene	1,12	3,44	0,04	0,9988	8,28	20,34	0,13	0,999	3,08	5,25	0,47	0,9997
	Diesel	2,40	6,58	0,24	0,9970	2,61	7,14	0,07	0,999	3,19	5,79	1,76	0,9999
	Gasóleo	6,67	18,17	0,47	0,9909	1,74	8,55	0,02	0,9998	3,99	7,73	0,12	0,9998
MÉDIA GERAL		4,00	7,75	1,35	0,9929	4,82	9,88	1,30	0,9960	1,75	3,47	0,56	0,9973
MÉDIA Beg-Amin		2,53	6,56	0,16	0,9965	5,52	11,70	1,39	0,9983	1,32	3,06	0,25	0,9987

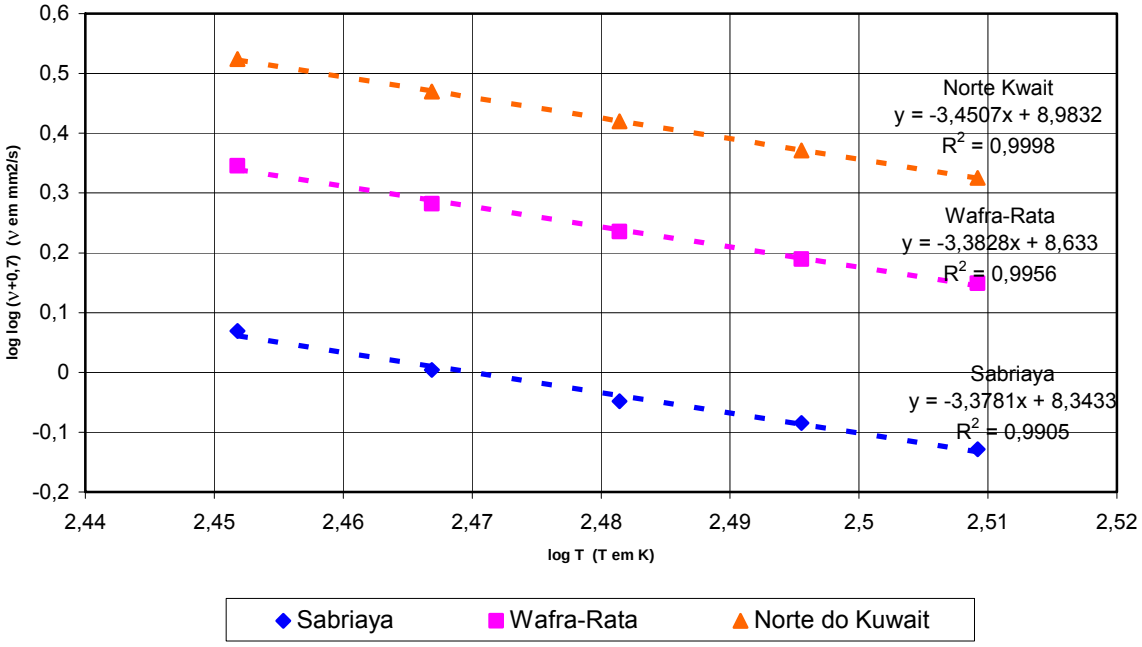


Figura 3.1 Dados de viscosidade-temperatura de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

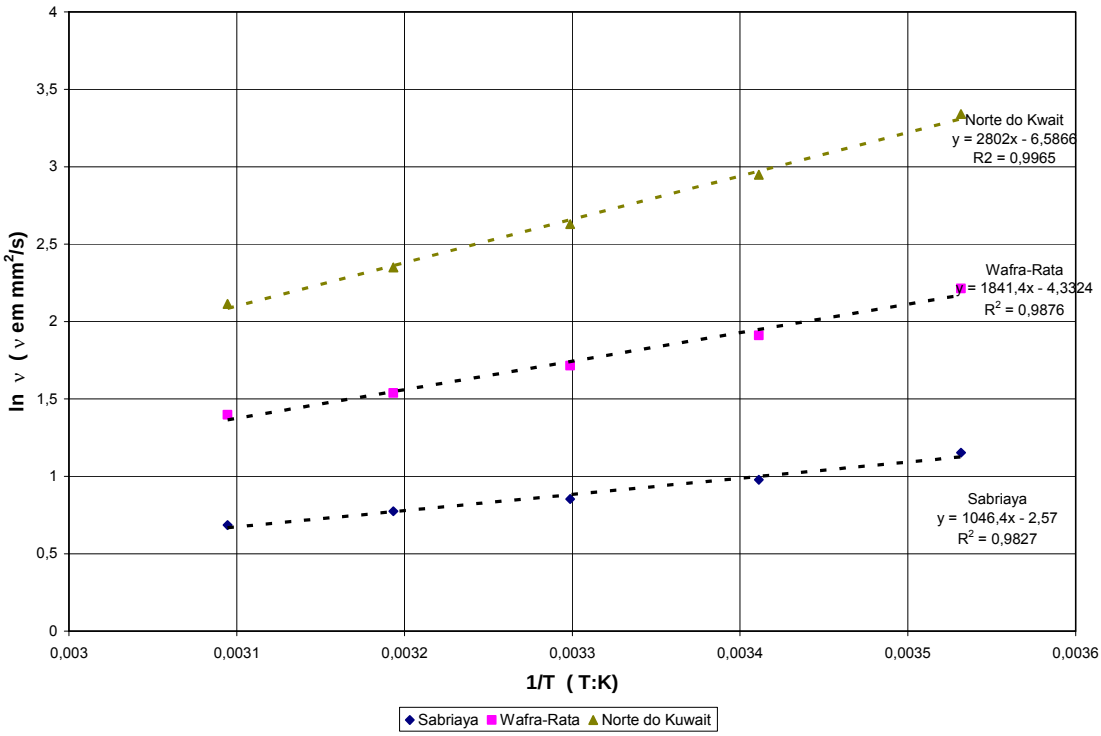


Figura 3.2 Dados de viscosidade-temperatura de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring

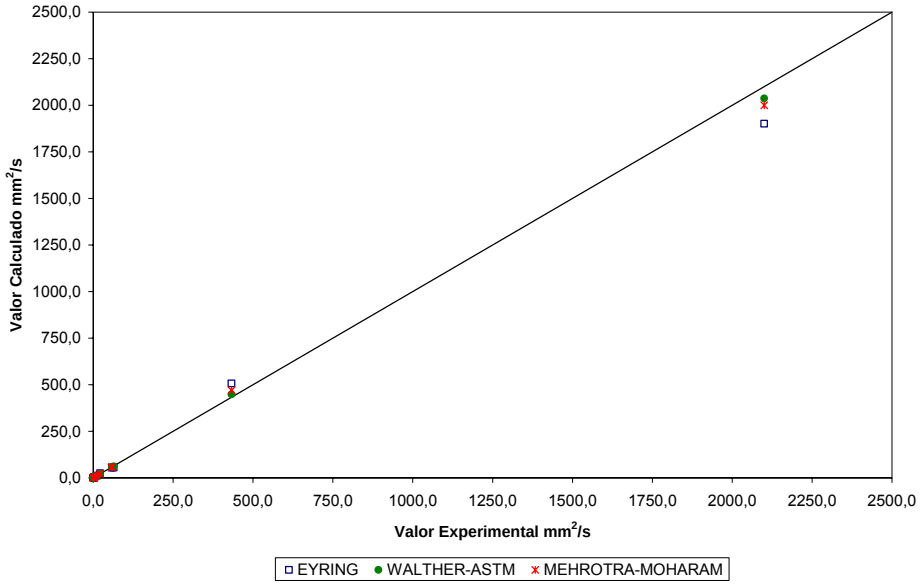


Figura 3.3 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para os dados de petróleo obtidos por Al-Besharah (1989)

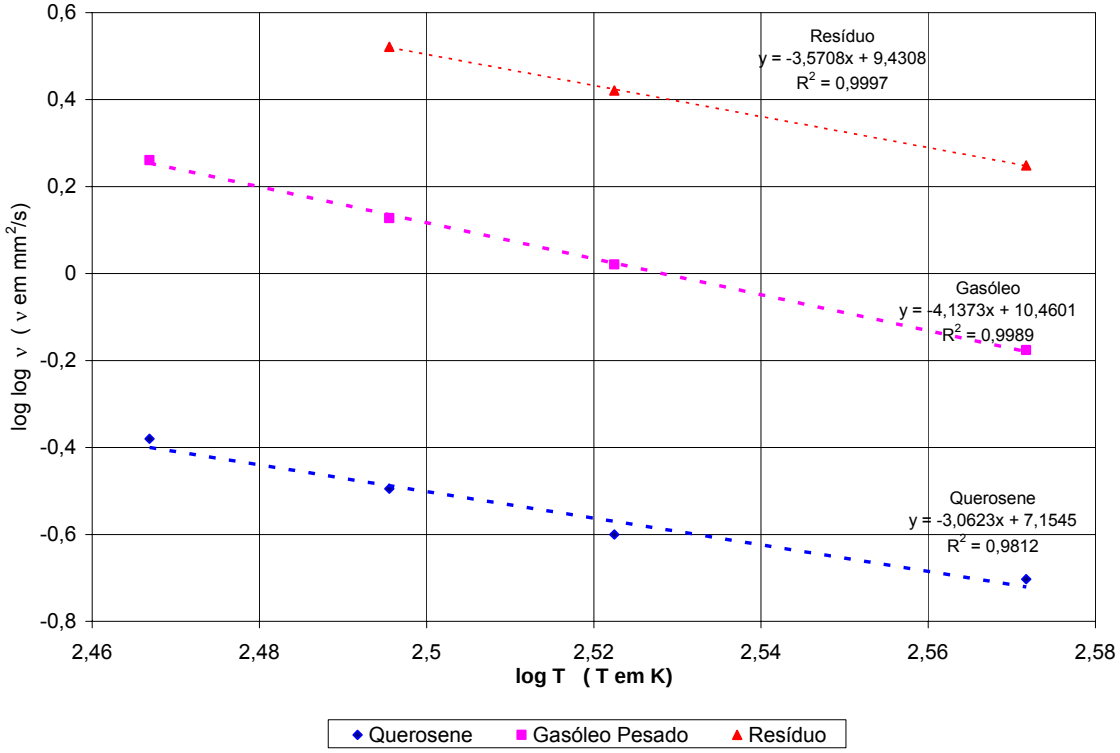


Figura 3.4 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

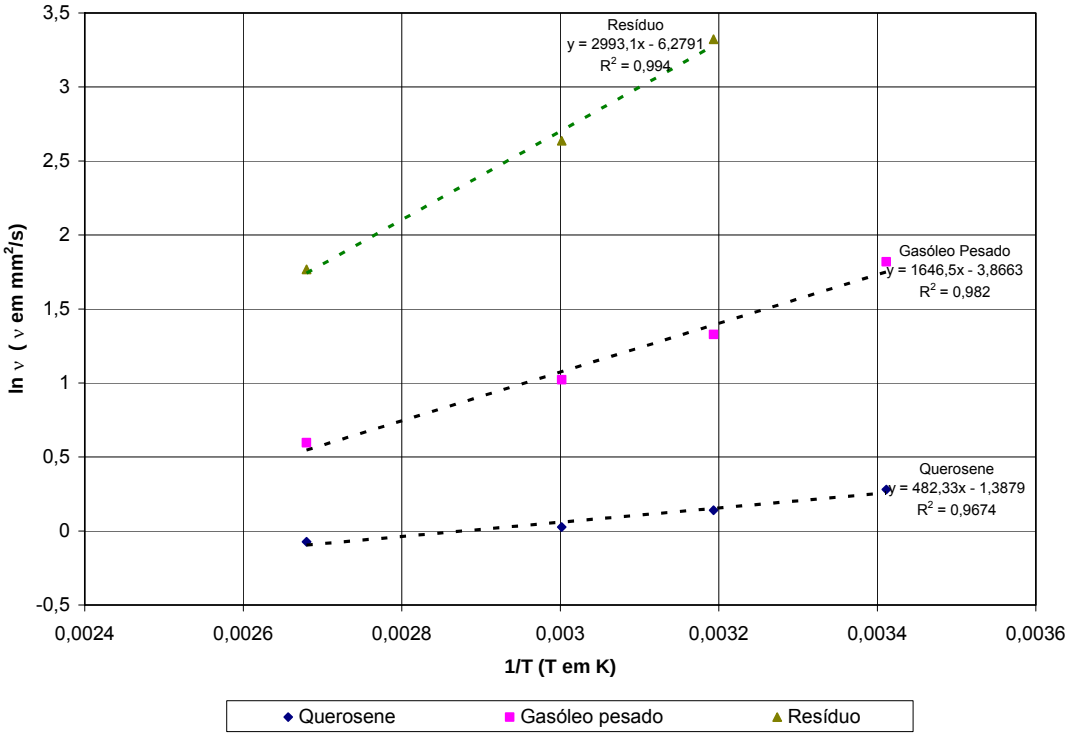


Figura 3.5 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleos obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring

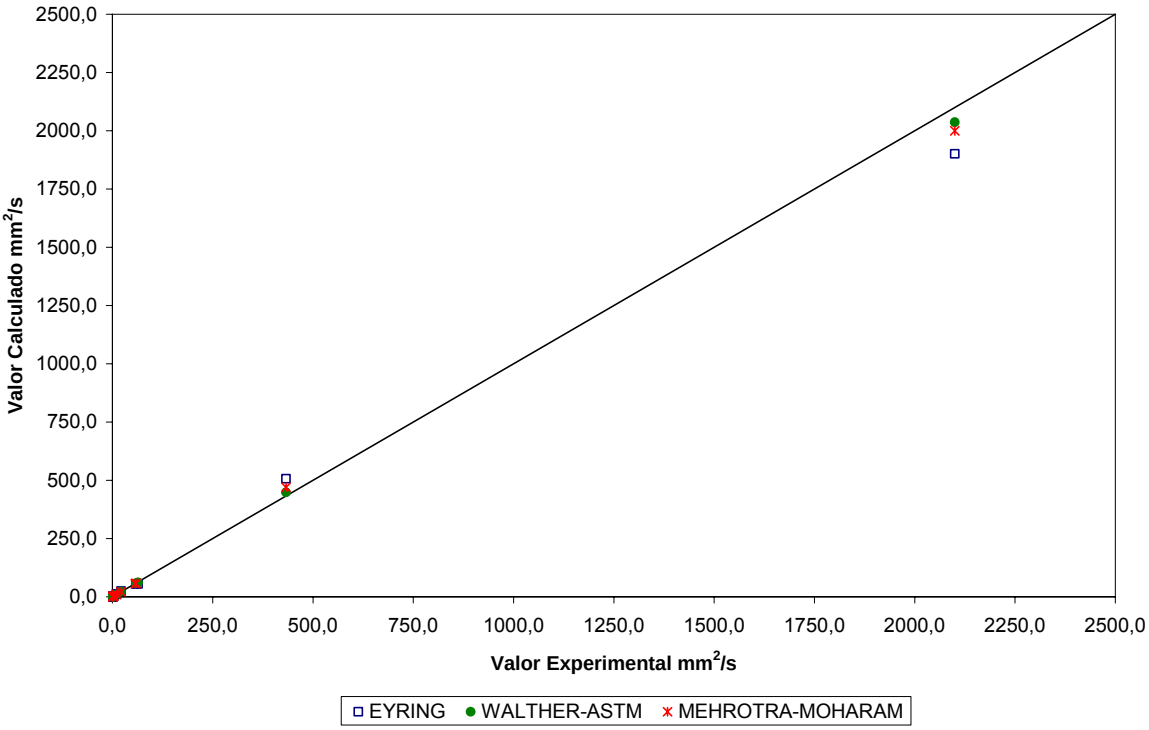


Figura 3.6 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para os dados de frações de petróleo obtidos por Al-Besharah (1989)

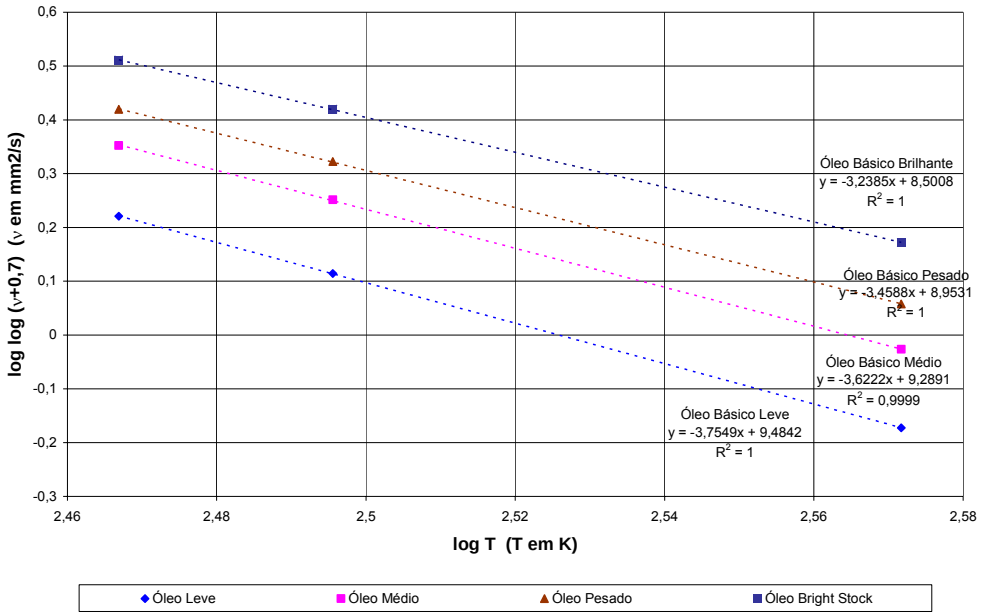


Figura 3.7 Dados de viscosidade-temperatura de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

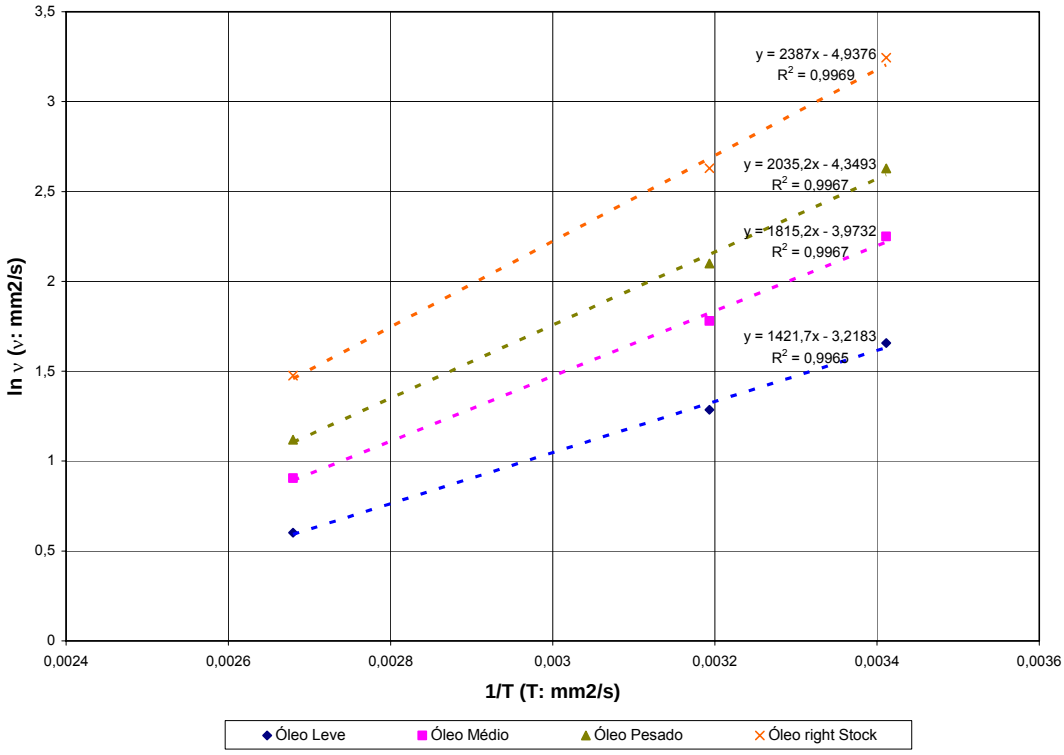


Figura 3.8 Dados de viscosidade-temperatura de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989) ajustados pelo modelo de Eyring

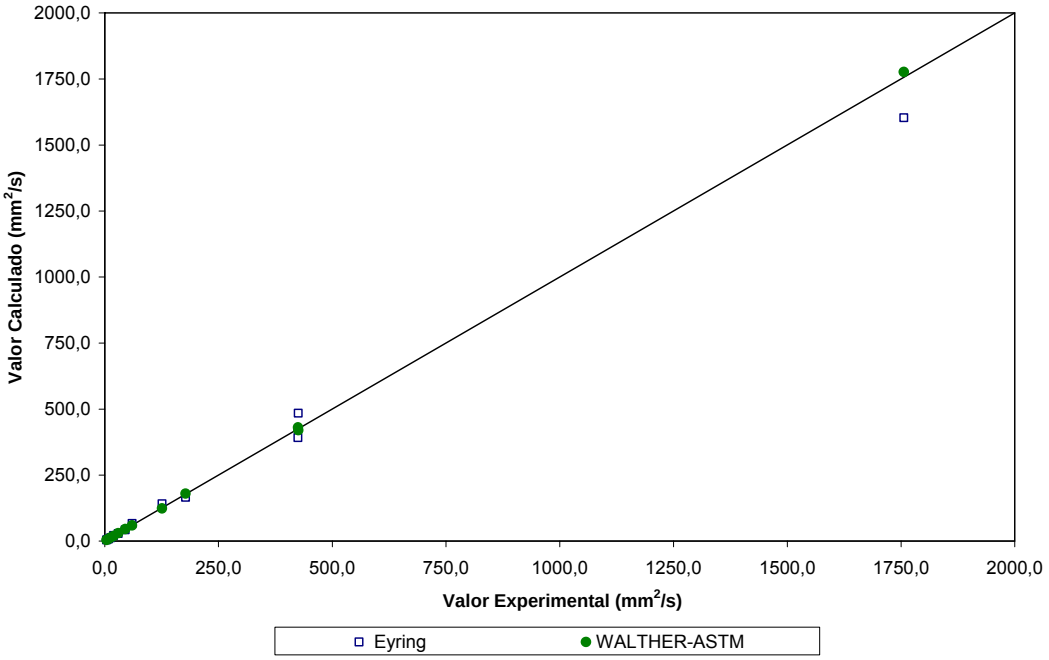


Figura 3.9 Comparação dos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para os dados de lubrificantes obtidos por Al-Besharah (1989)

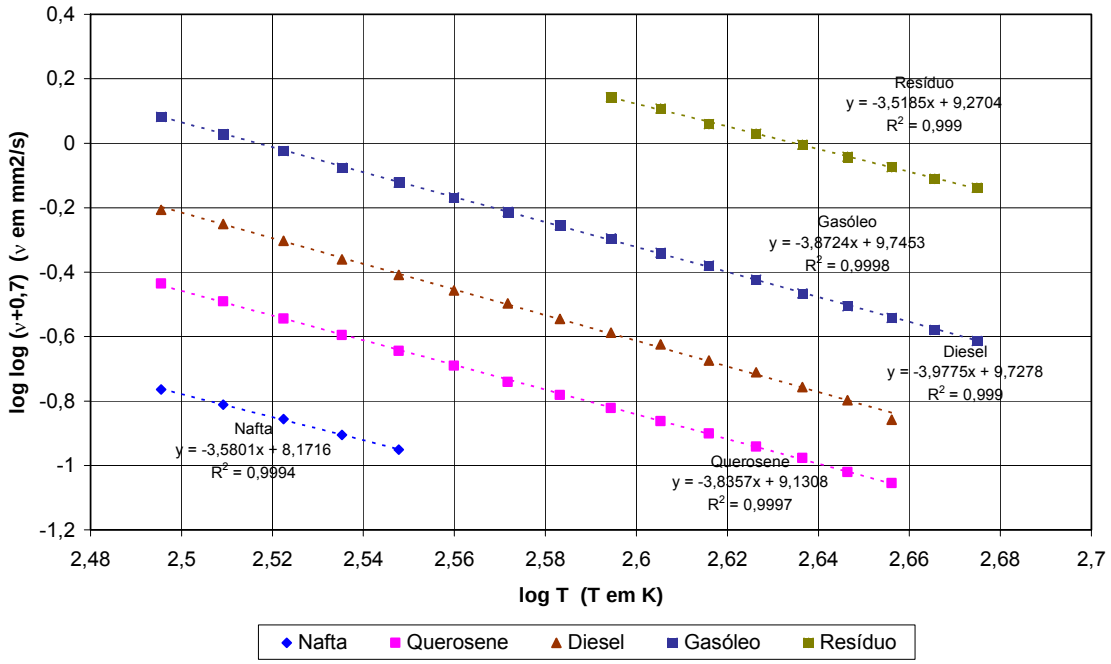


Figura 3.10 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

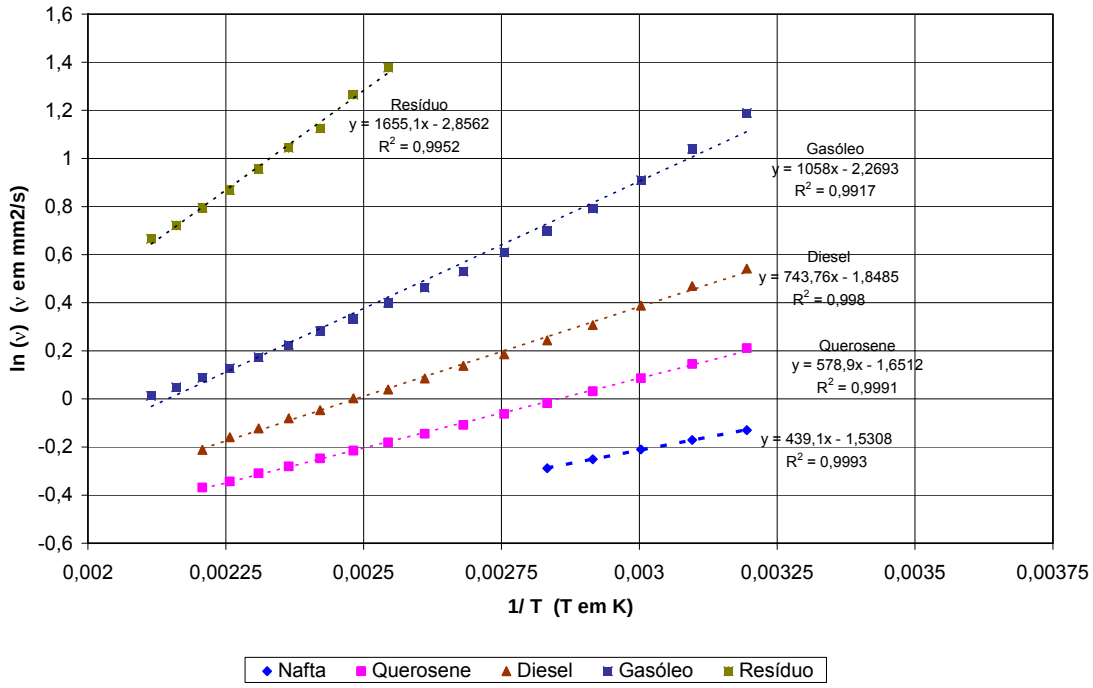


Figura 3.11 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Eyring

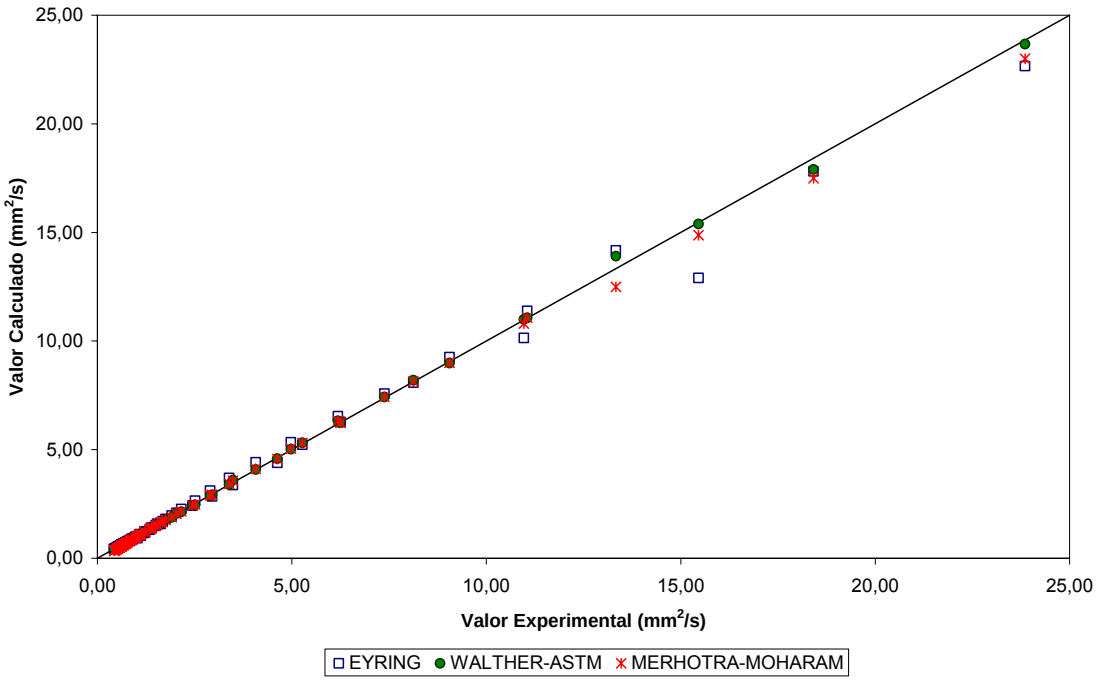


Figura 3.12 Comparação dos modelos de Eyring, Mehrotra-Moharam e de Walther-ASTM para dados de frações de petróleo Berri obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988)

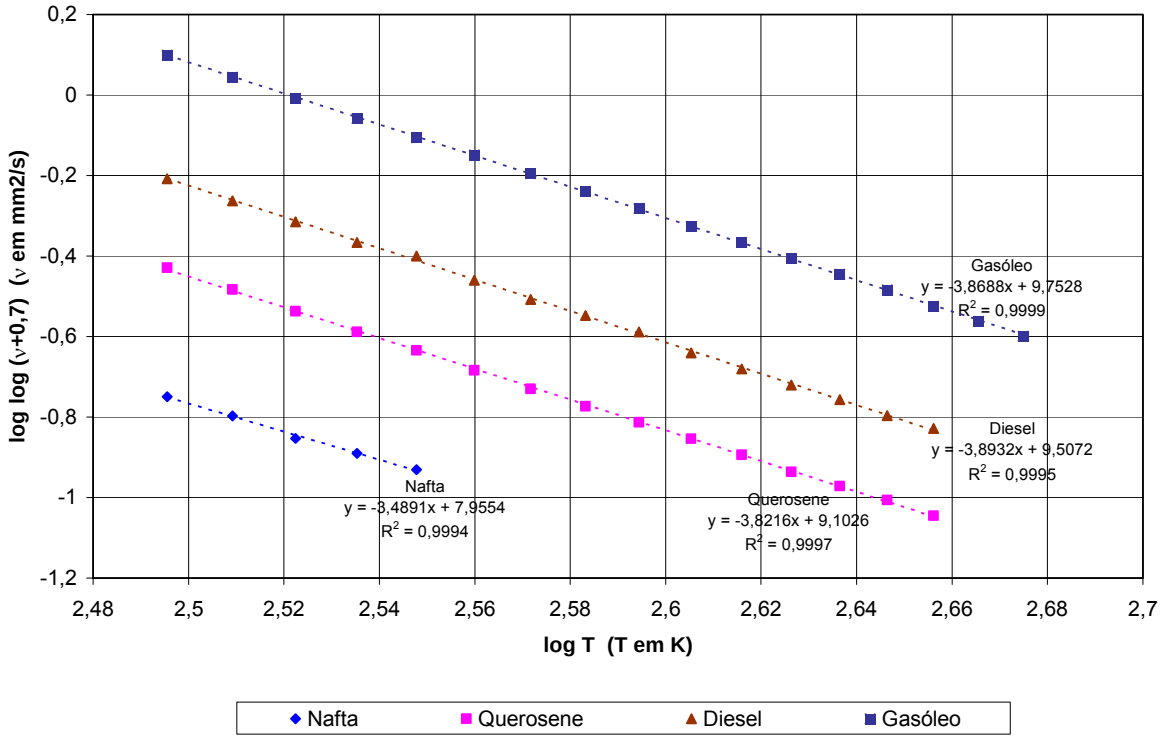


Figura 3.13 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Árabe Médio obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados por Walther-ASTM

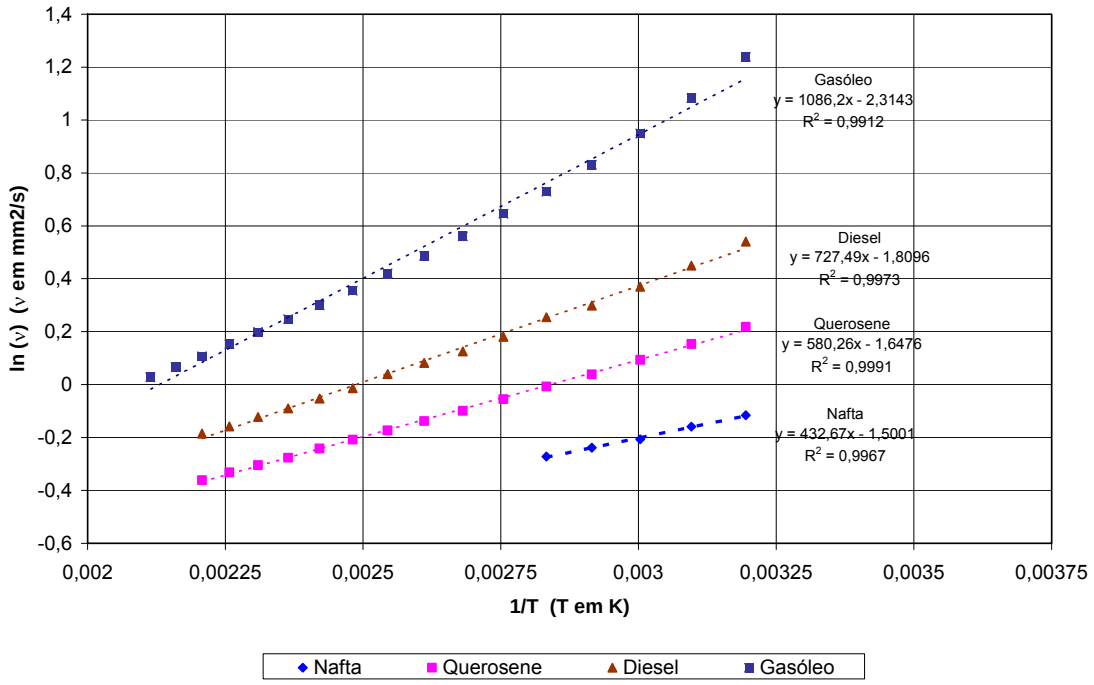


Figura 3.14 Dados de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Árabe Médio obtidos por Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados por Eyring

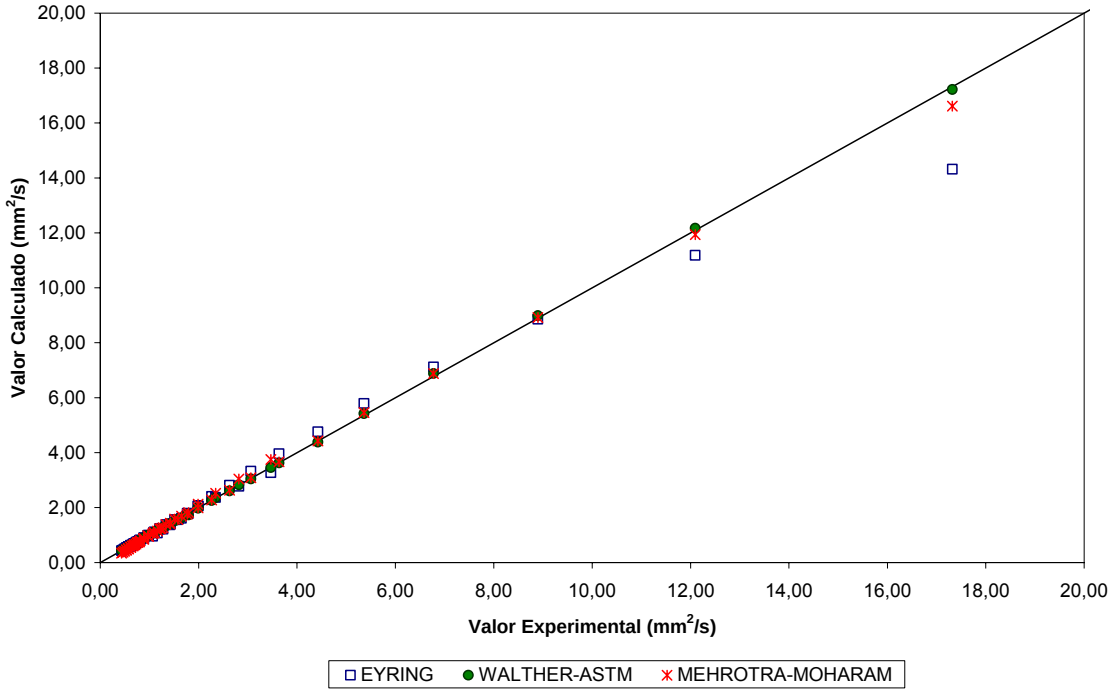


Figura 3.15 Comparação dos ajustes dos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para dados de frações de petróleo Árabe Médio de Beg-Amin-Hussein (1988)

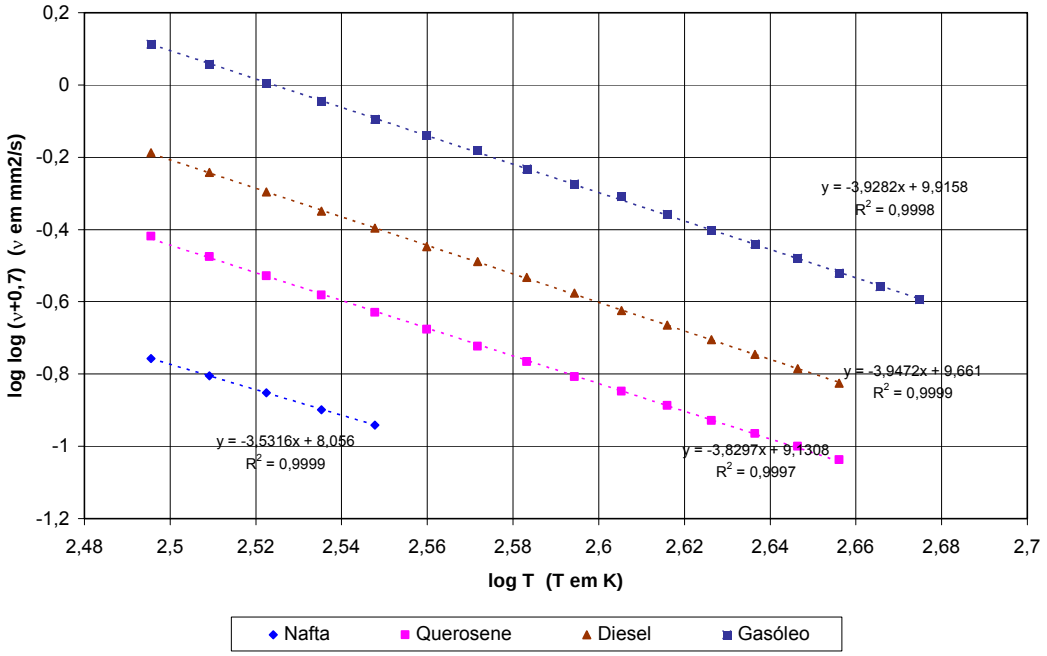


Figura 3.16 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

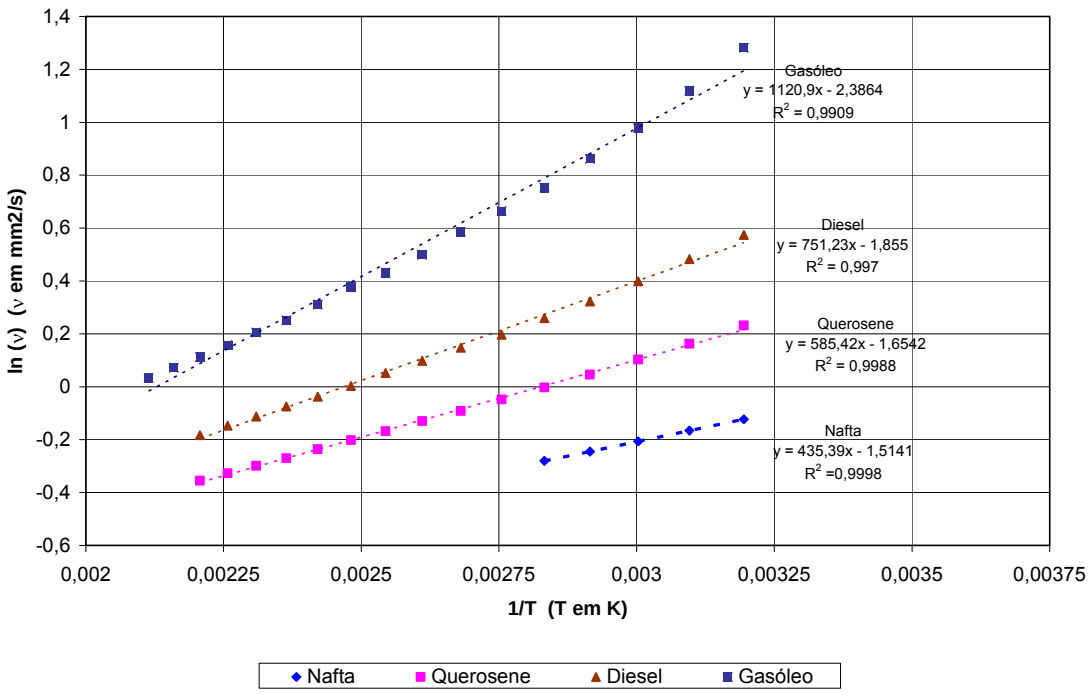


Figura 3.17 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988) ajustados pelo modelo de Eyring

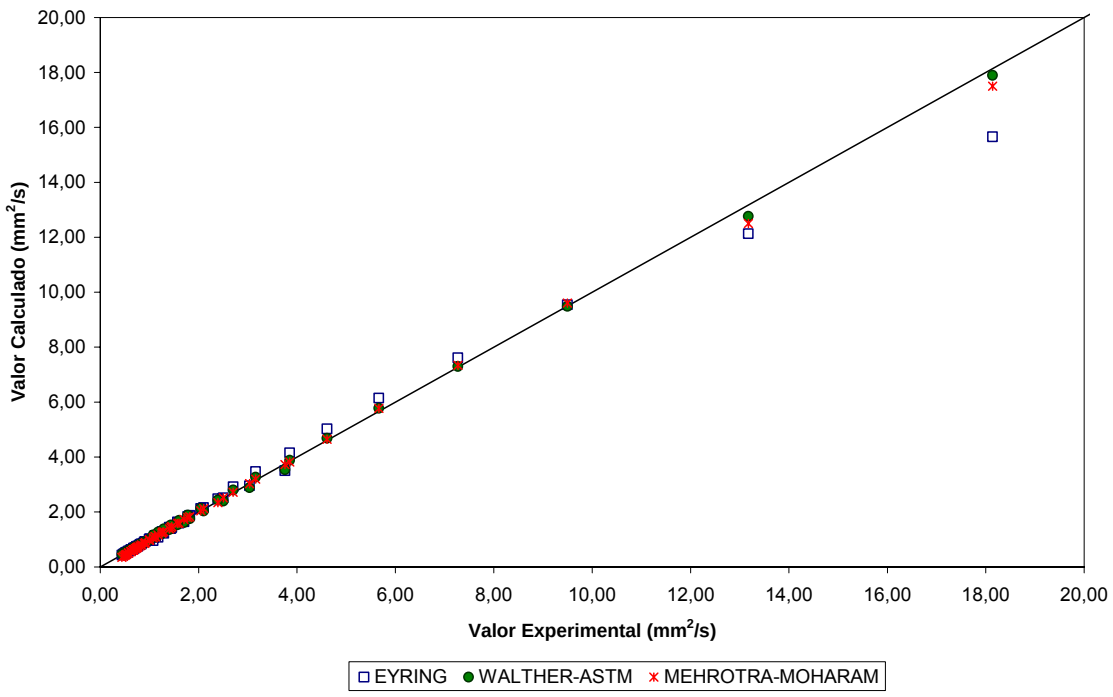


Figura 3.18 Comparação dos ajustes pelos modelos de Eyring e de Walther-ASTM para os dados de frações de petróleo Ar. Pesado de Beg-Amin-Hussein (1988)

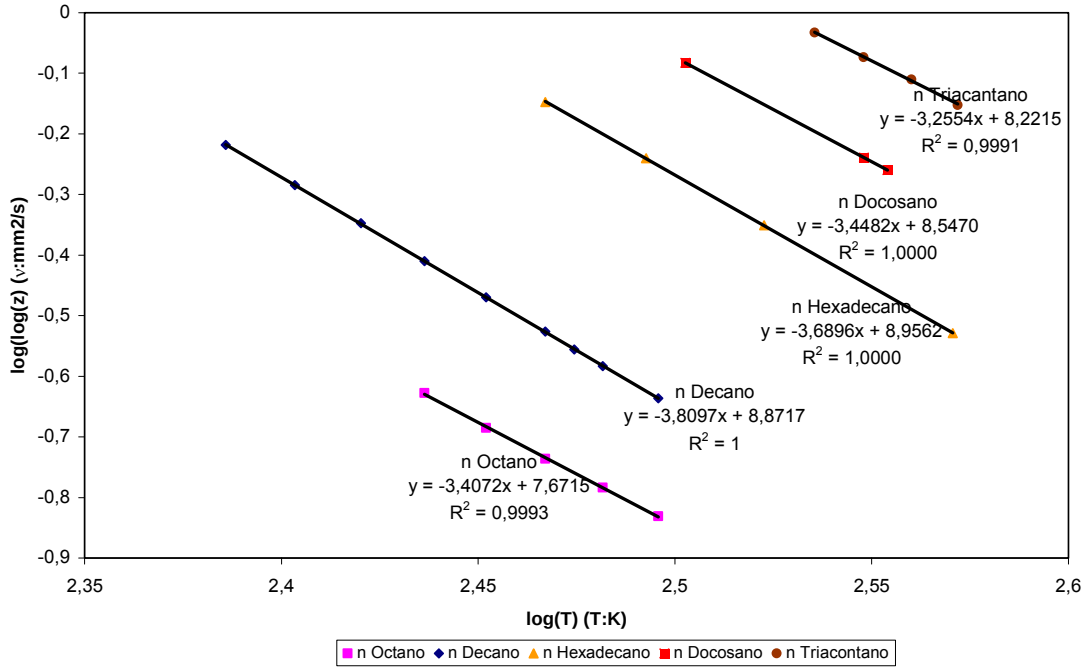


Figura 3.19 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos parafínicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

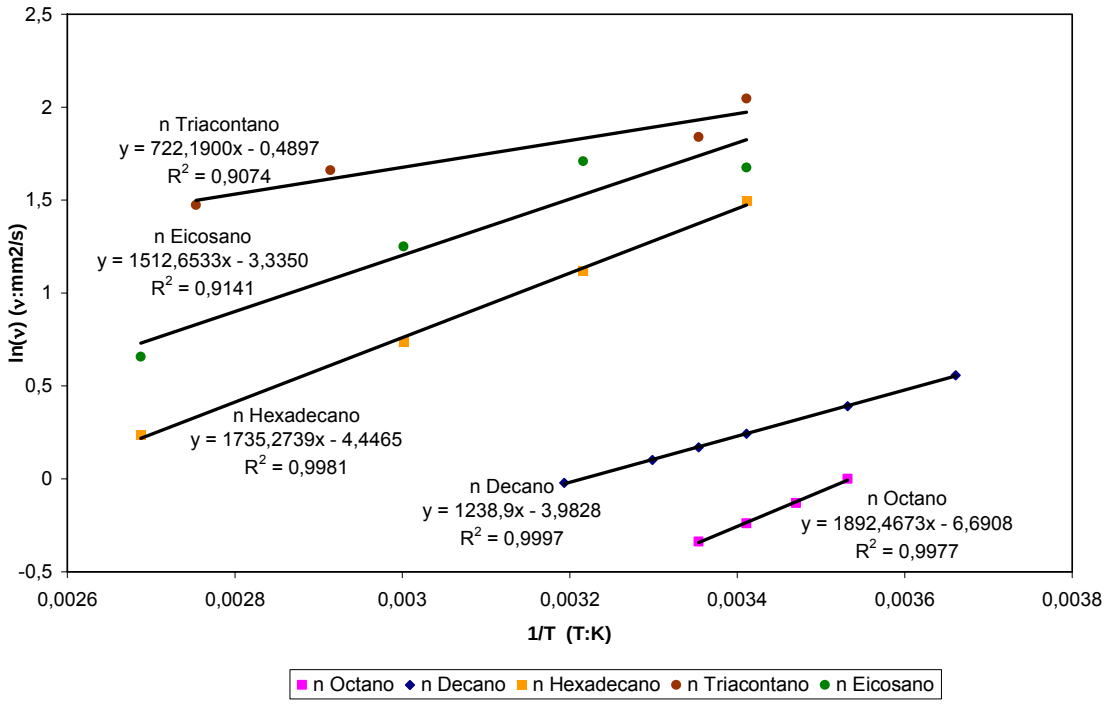


Figura 3.20 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos parafínicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring

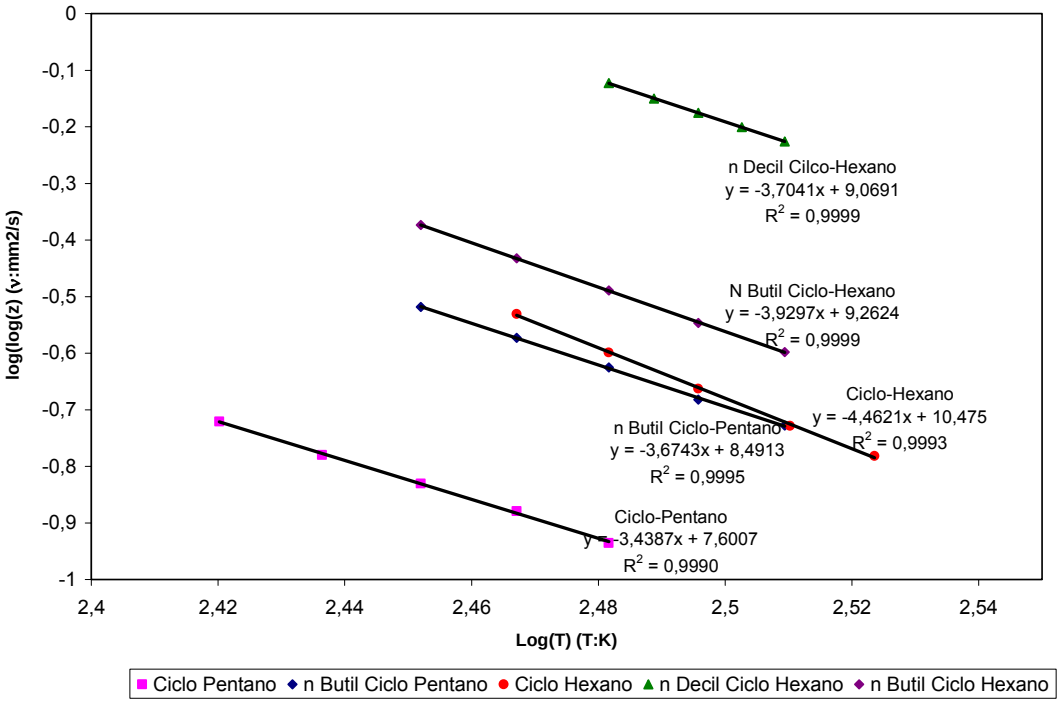


Figura 3.21 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos naftênicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

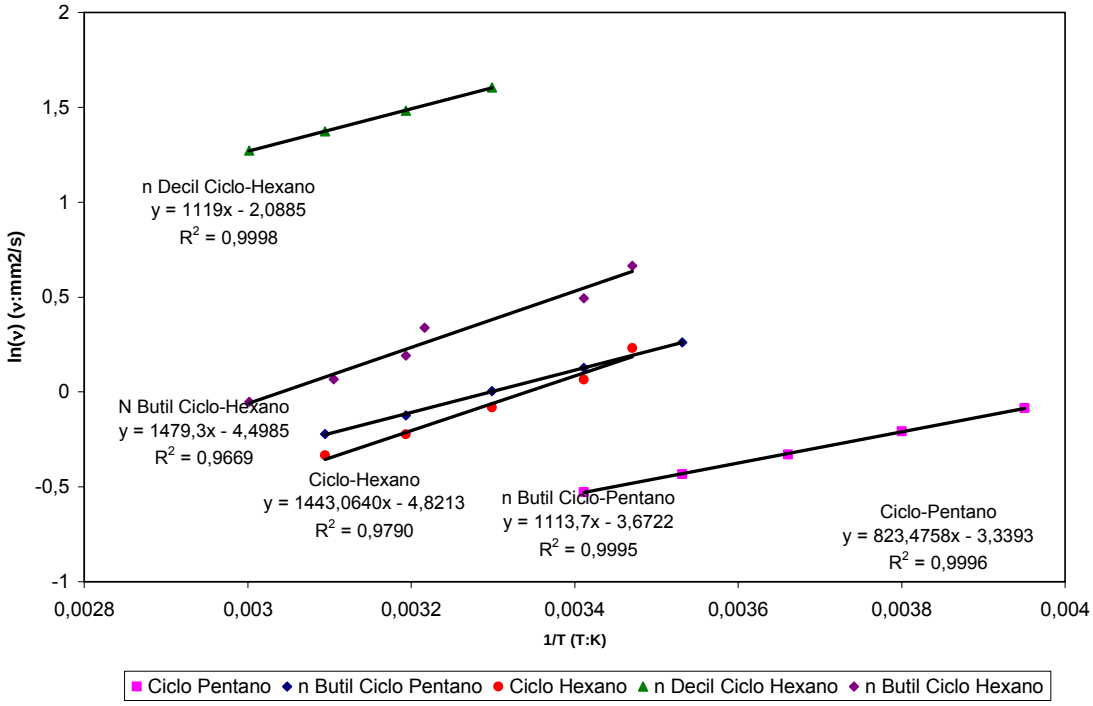


Figura 3.22 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos naftênicos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring

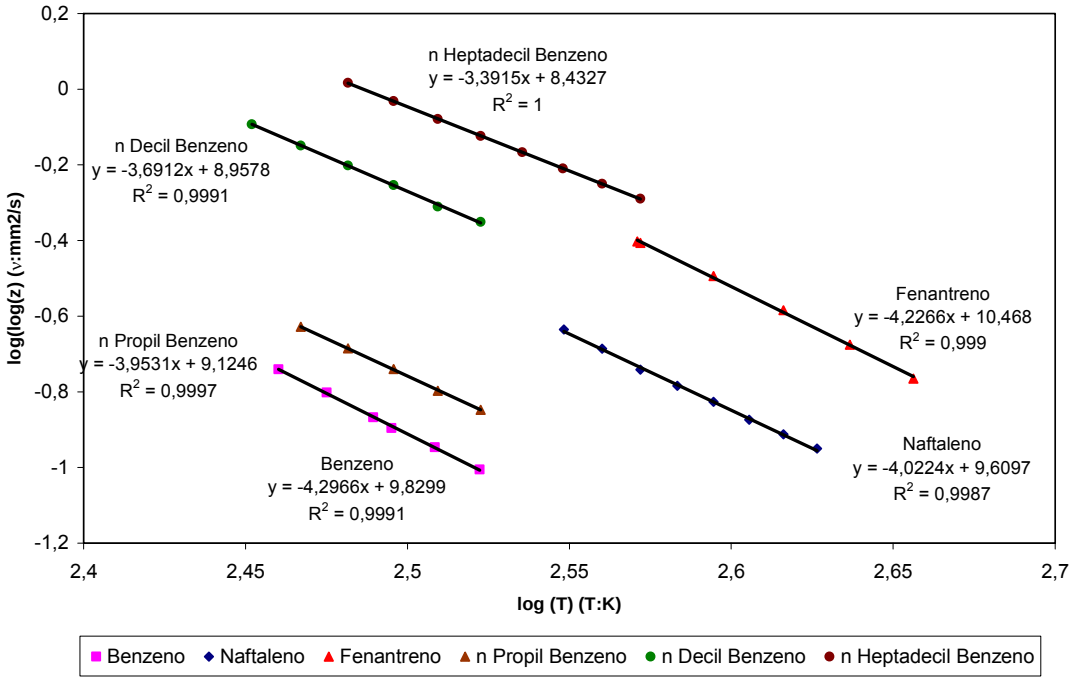


Figura 3.23 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos aromáticos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Walther-ASTM

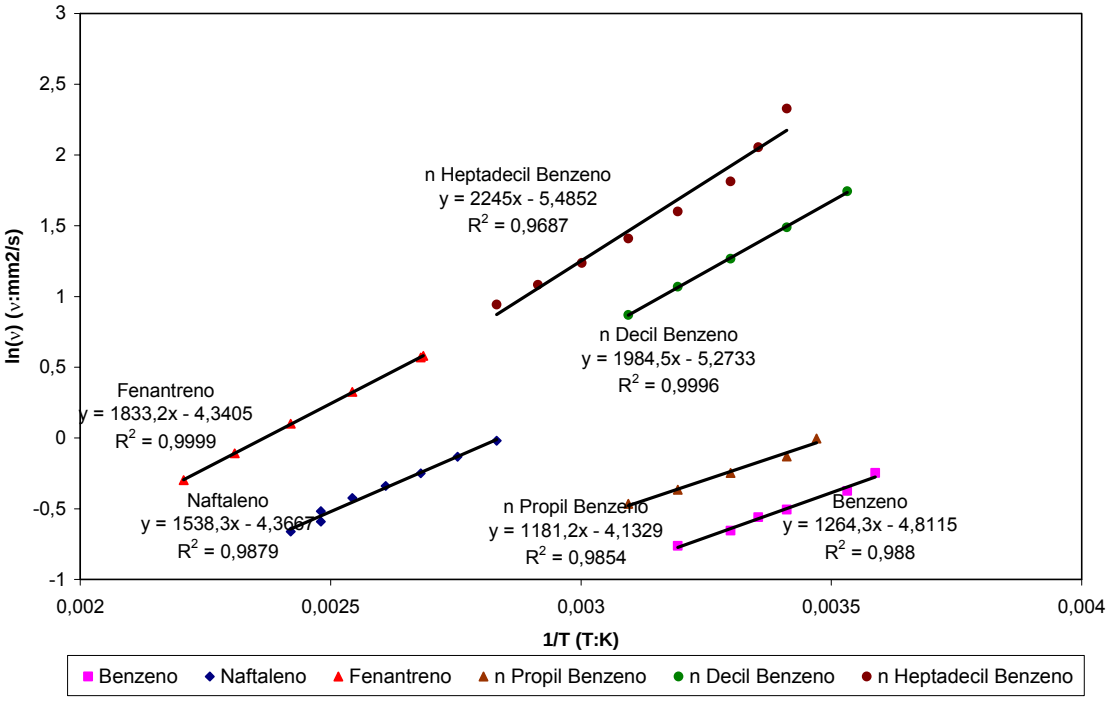


Figura 3.24 Dados experimentais de viscosidade-temperatura de hidrocarbonetos aromáticos obtidos no DIPPR® ajustados pelo modelo de Eyring

3.4 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM PARA A CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

Ao longo da história da indústria do petróleo, diversos autores relacionaram os tipos de hidrocarbonetos à viscosidade. Hill e Coats (1928) a utilizaram juntamente com a densidade para caracterizar óleos lubrificantes por uma grandeza por eles criada, denominada VGC. Da mesma forma, Waterman (1958) utilizou a viscosidade ao lado de outras propriedades, como a densidade, o índice de refração e a massa molar, para caracterizar frações de petróleo através da porcentagem de átomos de carbono em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas, além do número de anéis naftênicos e de anéis aromáticos. Waterman(1958), em suas correlações para caracterização de frações de petróleo, ora utilizava o logaritmo da viscosidade cinemática ($log(\nu)$), ora utilizava o que ele definiu como índice fundamental de viscosidade-temperatura, expresso por ($log(\nu_{20}/\nu_{70})$), para correlacionar o número de anéis em frações de petróleo saturadas, onde ν_{20} e ν_{70} representam as viscosidades cinemáticas a 20 ^{o}C e a 70°C. De acordo com a equação proposta por Cornelisen-Waterman, esta relação está relacionada ao parâmetro (β), inclinação da reta $log(\nu)$ versus T. Anteriormente, Dean e Davies (1929) utilizaram a variação da viscosidade com a temperatura, pelo denominado índice de viscosidade (IV), para fornecer indicação da qualidade de frações lubrificantes extraídas do petróleo quanto à lubrificação das partes metálicas em diferentes temperaturas. Quanto menor for a variação de viscosidade, melhor a qualidade, a qual é traduzida por um valor elevado do índice de viscosidade. Quanto mais parafínica for a substância, maior o (IV) e quanto mais aromática ou naftênica, menor será o (IV).

De forma geral, não se obtem uma caracterização adequada dos hidrocarbonetos quando se usa a viscosidade de forma direta. É por este motivo que diversos autores a utilizaram na forma logarítmica e/ou combinada com a densidade. De acordo com a abordagem de diversos autores, Watson (1933), Van Nes e Van Westen(1951), Riazi(1979) e El-Hadi-Bezzina (2005 sobre caracterização de petróleo e frações, as propriedades ou parâmetros usados com este fim devem:

- permitir a discriminação de hidrocarbonetos e classificação de frações de petróleos;
- correlacionar propriedades ligadas à composição química como as coordenadas críticas e a massa molar;
- ser linearmente aditivo em base mássica.

Também, as propriedades usadas em caracterização de petróleos e derivados devem representar a atração e a repulsão inter e intra-molecular, conforme Van der Waals (1873) e Debye (1967). Diversos autores se servem desta abordagem para propor grandezas e equações que caracterizam hidrocarbonetos e frações de petróleo, correlacionando propriedades, em especial as coordenadas críticas e a massa molar, como Watson e Smith (1937) e Riazi (1979, 1987, 2005). Entre estas propriedades citam-se:

- a temperatura de ebulição e a viscosidade para representar as interações atrativas, que apresentam variação mais importante com o número de átomos de carbono;
- a densidade e o índice de refração para representar as interações repulsivas, que apresentam variação mais importante com a massa molar.

Com base na análise da equação de Walther-ASTM e o significado dos parâmetros (*A*) e (*B*) desta equação, verifica-se que é possível usar estes parâmetros de forma isolada, combinada ou em conjunto com outras propriedades para a classificação e correlacionar propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo. Isso ocorre em especial para aquelas propriedades onde não está disponível a temperatura de ebulição. Reescrevendo a equação de Walther-ASTM:

$$\log(\log(z)) = A - B\log(T) \tag{3.49}$$

O parâmetro (*A*) representa (log (log(*z*))) quando a temperatura tende a 1K e o parâmetro (*B*) representa a variação da viscosidade com a temperatura:

$$A = \log(\log(z))_{T\to 1} \tag{3.50}$$

$$B = \frac{\log(\log(z_1)) - \log(\log(z_2))}{\log T_1 - \log T_2} \tag{3.51}$$

O parâmetro (*A*) representando *log(log(z))*, ou seja a viscosidade, depende da repulsão e também da atração inter e intra-molecular, e apresenta o mesmo tipo de variação que a viscosidade, mais importante com o número de átomos de carbono na molécula. O parâmetro (*B*) depende principalmente da atração inter e intra-molecular, sendo tanto menor quanto menor for a variação da viscosidade com a temperatura, dependendo principalmente da natureza química.

Assim, os parâmetros ***A*** e ***B*** da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura, não são puramente empíricos, pois apresentam valores de acordo com a forma e natureza das moléculas, devido à atração e repulsão intra e intermolecular. Esse parâmetros são característicos de cada substância e indicadores excelentes para a caracterização de frações de petróleo e estão relacionados ao tamanho e tipo dos hidrocarbonetos presentes no petróleo e frações.

A relação ***A/B*** representa o logaritmo da temperatura na qual o valor da variável ***z*** é igual a 10 mm^2/s, indicando que quanto maior for a variação da viscosidade com a temperatura, maior será a temperatura em que o valor de ***z*** será igual a $10mm^2/s$. Dessa forma, a relação ***A/B*** pode ser utilizada para a caracterização de substâncias, pois conjuga as interações atrativas e repulsivas.

Essa variação depende do tamanho da molécula e do seu tipo pois os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos apresentam diferentes perfis de variação da viscosidade com a temperatura. Os aromáticos são os que apresentam maior variação enquanto que os parafínicos são os de menor variação, situando-se os naftênicos em uma posição intermediária. De acordo com a Equação 3.49 a relação *A/*B é definida como:

$$\frac{A}{B} = \log(T)_{Z=10mm^2/s} \tag{3.52}$$

$$T = 10^{\frac{A}{B}} \tag{3.53}$$

A Figura 3.25 mostra a variação da viscosidade para hidrocarbonetos parafínicos naftênicos e aromáticos, representada por retas convergentes a maiores temperaturas. Ou seja, quanto maior for a variação da viscosidade com a temperatura, maior será a temperatura em que o valor de (*z*) será igual a 10.

Assim, a relação (*A/B*) também pode ser utilizada para a caracterização de substâncias, pois conjuga a atração e repulsão intra e intermolecular. Tal proposição pode ser inicialmente verificada observando-se as Figuras 3.26 a 3.33 que mostram a variação destes parâmetros para os diferentes hidrocarbonetos com propriedades como o ^{o}API, o índice de refração, a relação carbono-hidrogênio, o fator acêntrico, o número de átomos de carbono e a massa molar.

Nestas figuras observa-se um bom grau de resolução para as diferentes famílias de hidrocarbonetos como ocorre na variação entre o ^{o}API, massa molar, número de átomos de carbono e a relação carbono/hidrogênio com a relação (*A/B*) e entre os parâmetros *A* e *B* e o número de átomos de carbono e a massa molar respectivamente.

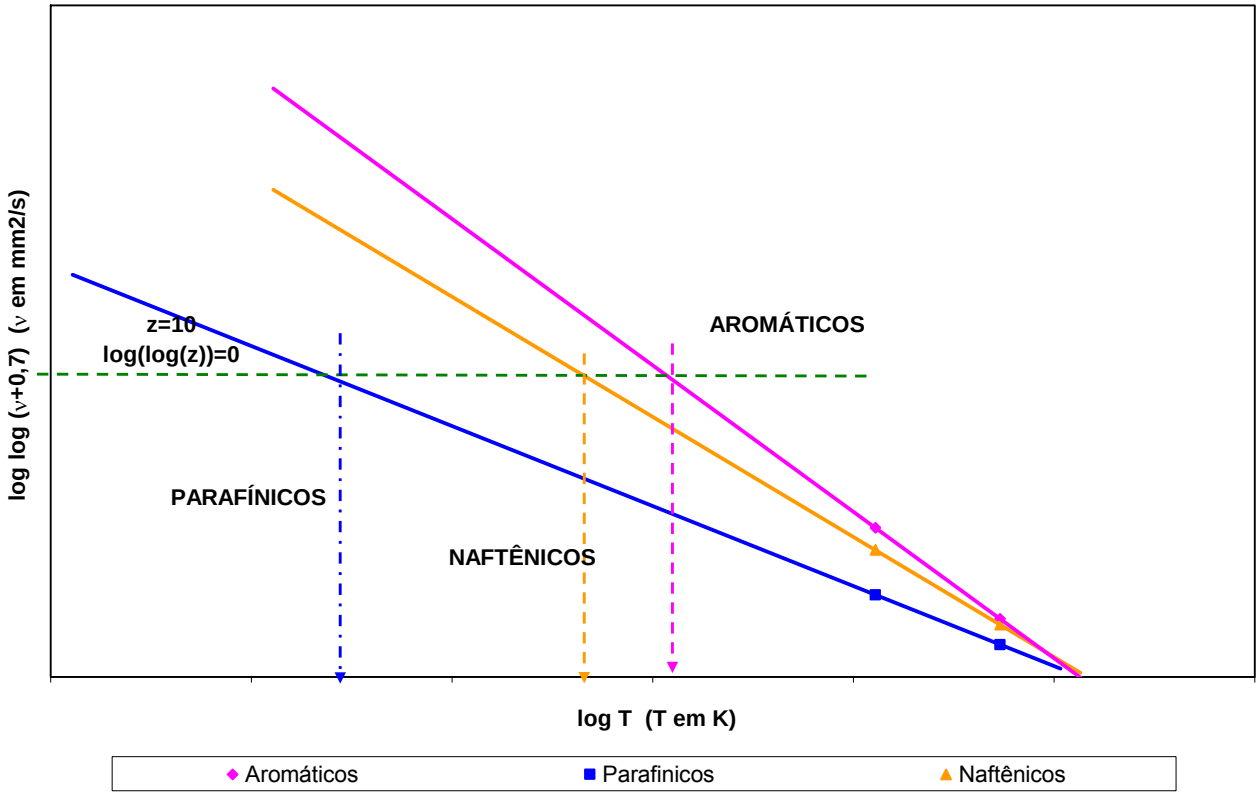


Figura 3.25 Relação *A/B* para os diferentes hidrocarbonetos

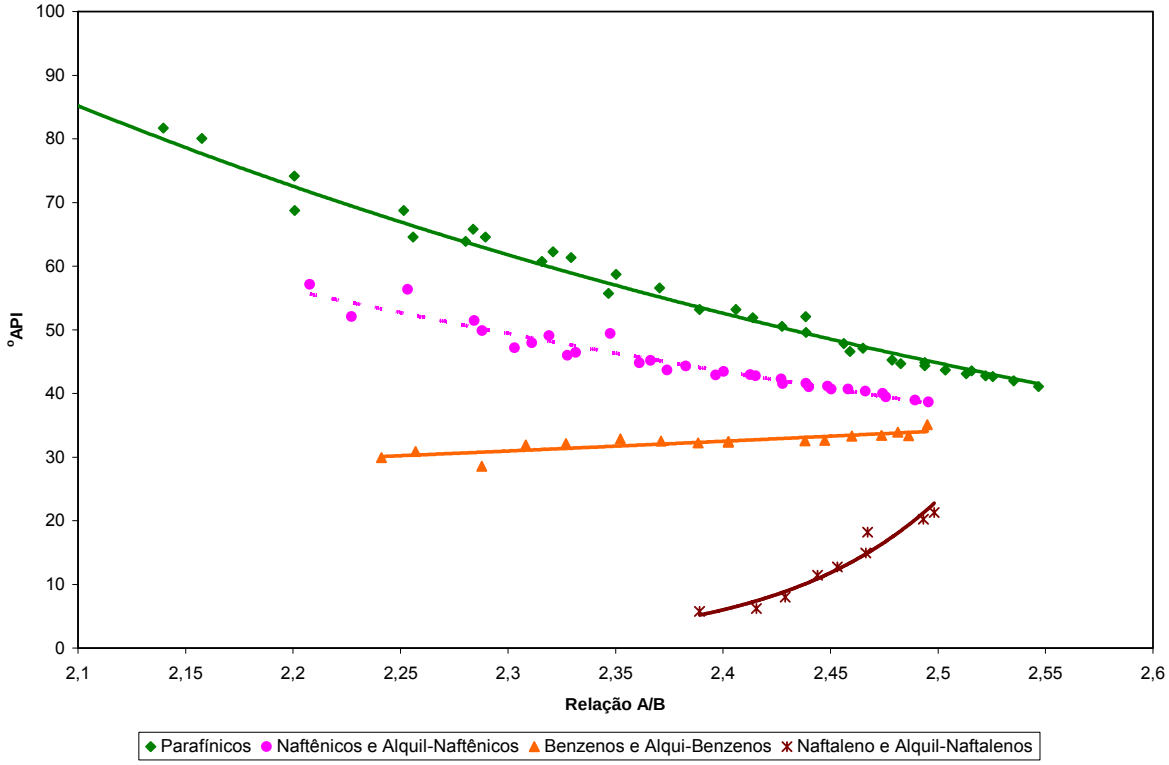


Figura 3.26 °API versus relação A/B de hidrocarbonetos

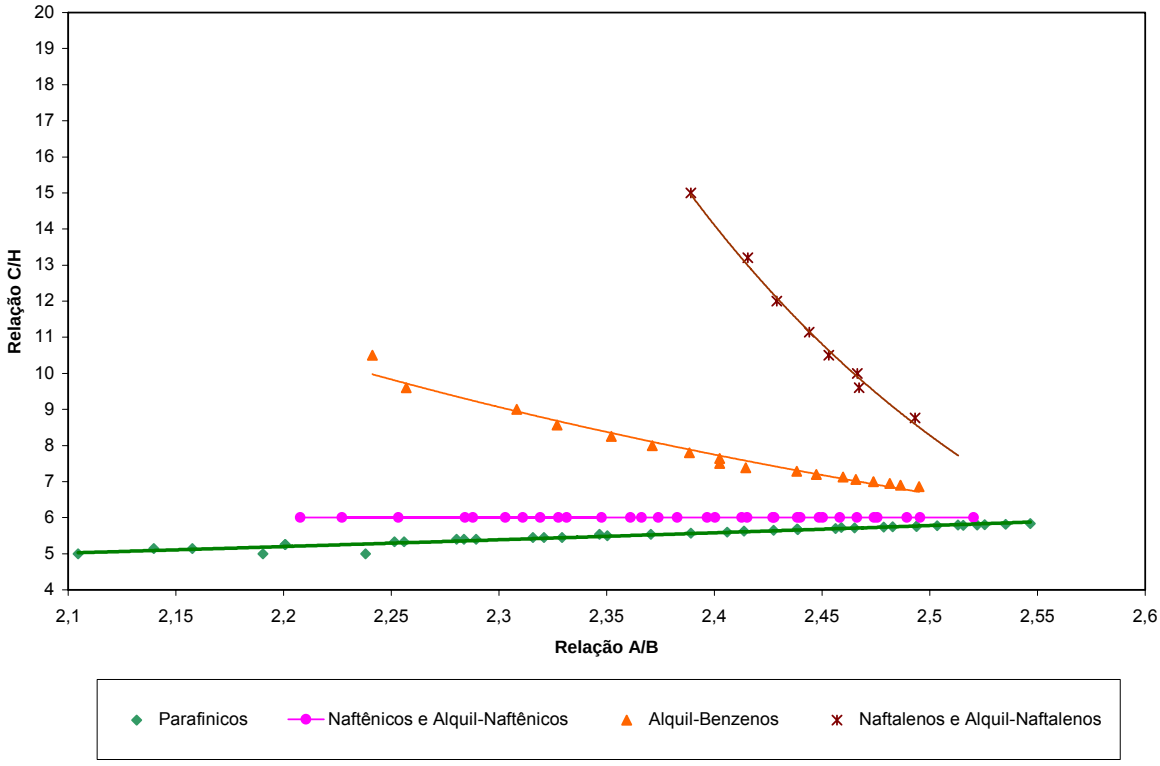


Figura 3.27 Relação C/H versus relação A/B de hidrocarbonetos

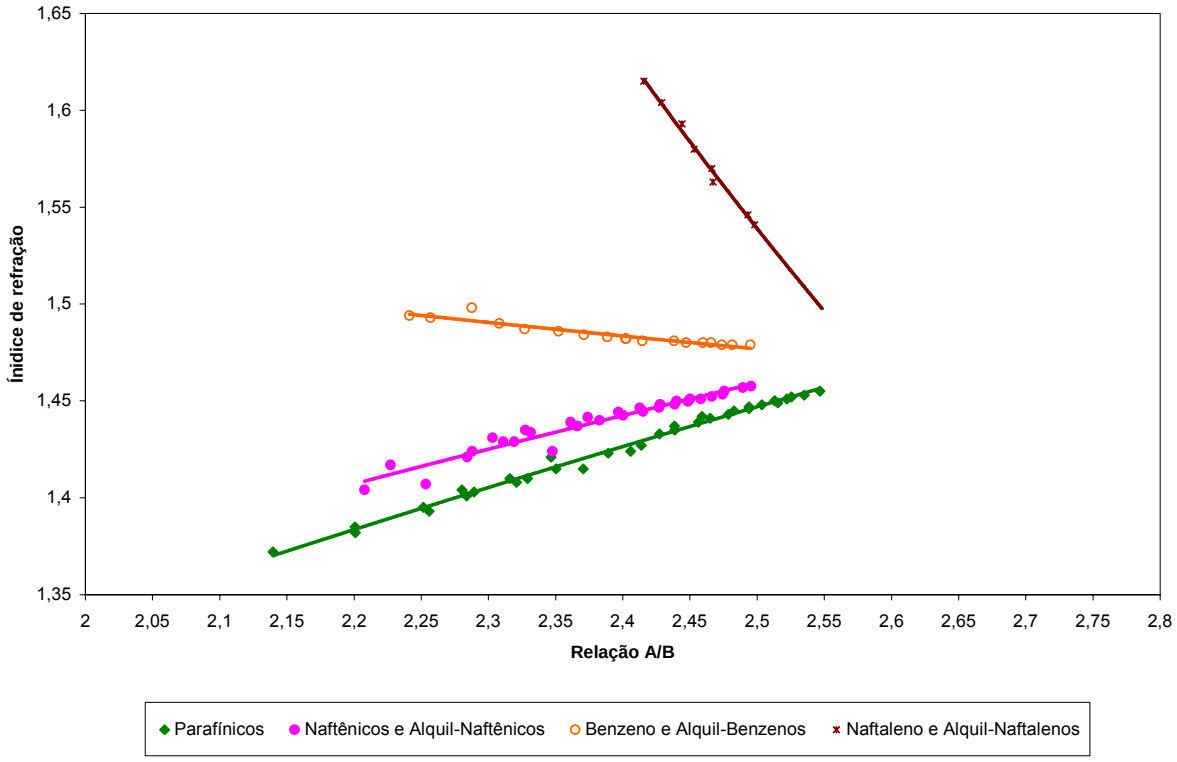


Figura 3.28 Índice de refração versus relação A/B de hidrocarbonetos

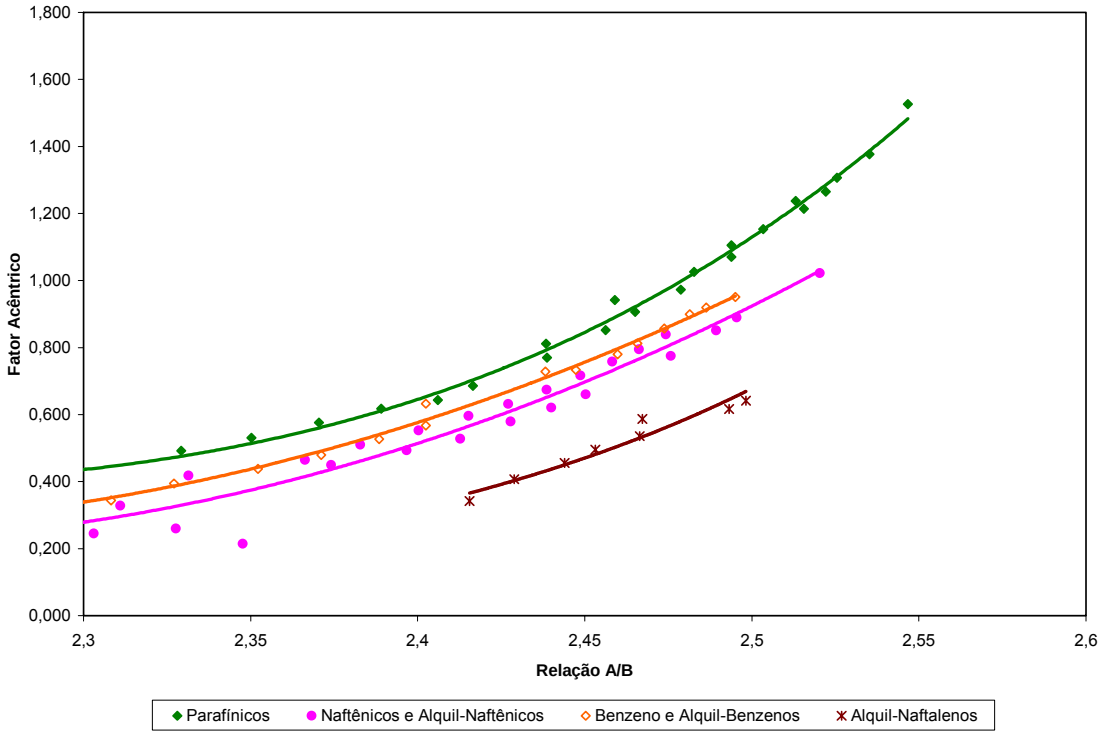


Figura 3.29 Fator acêntrico versus relação A/B de hidrocarbonetos

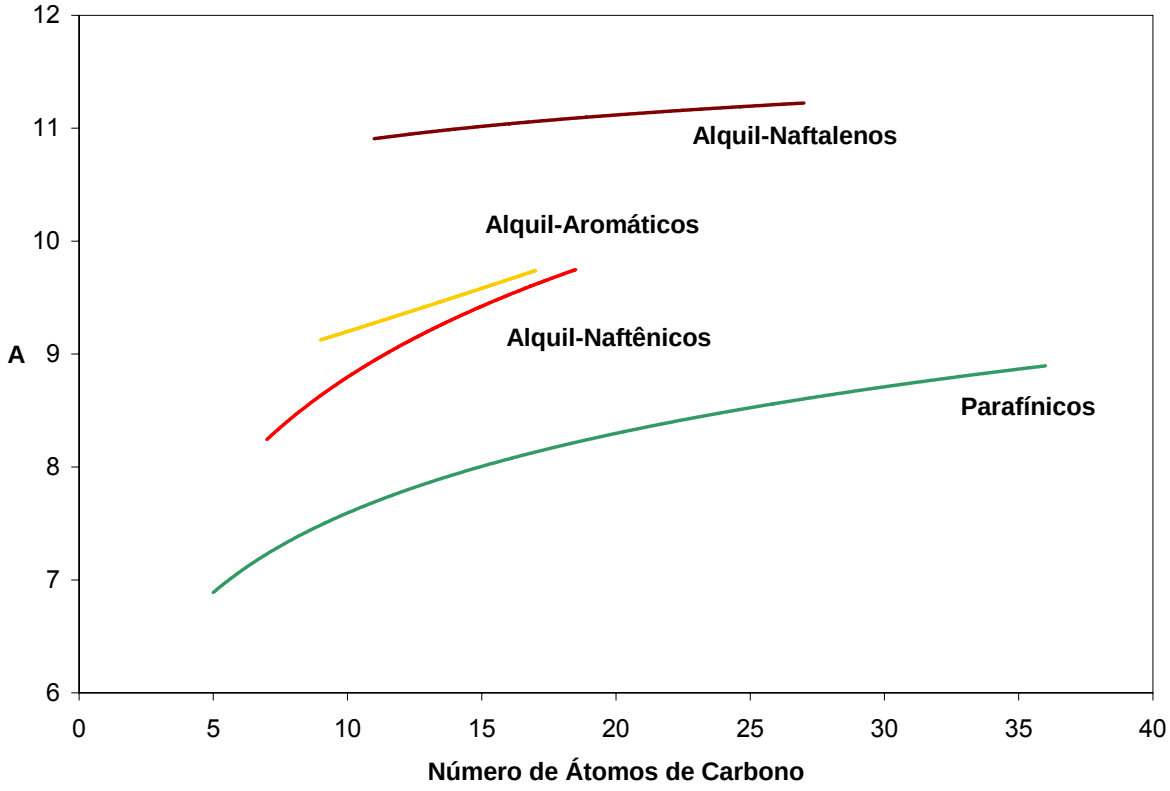


Figura 3.30 *A* versus número de átomos de carbono de hidrocarbonetos

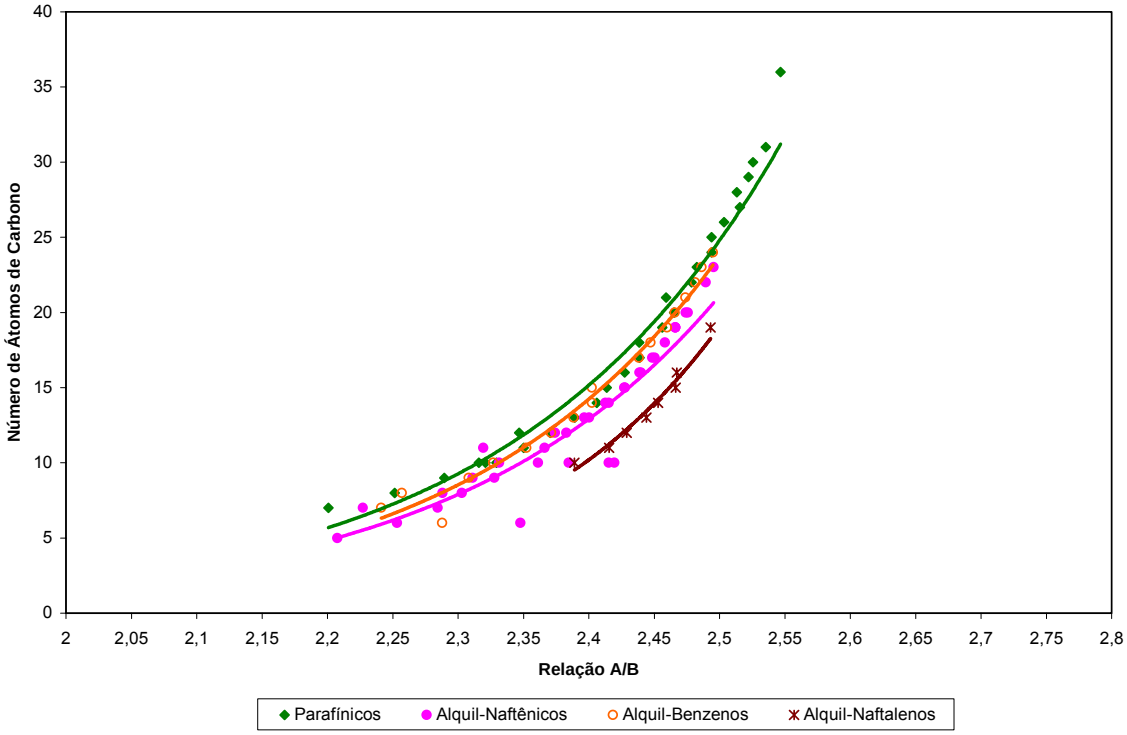


Figura 3.31 Relação A/B versus número de átomos de carbono para hidrocarbonetos

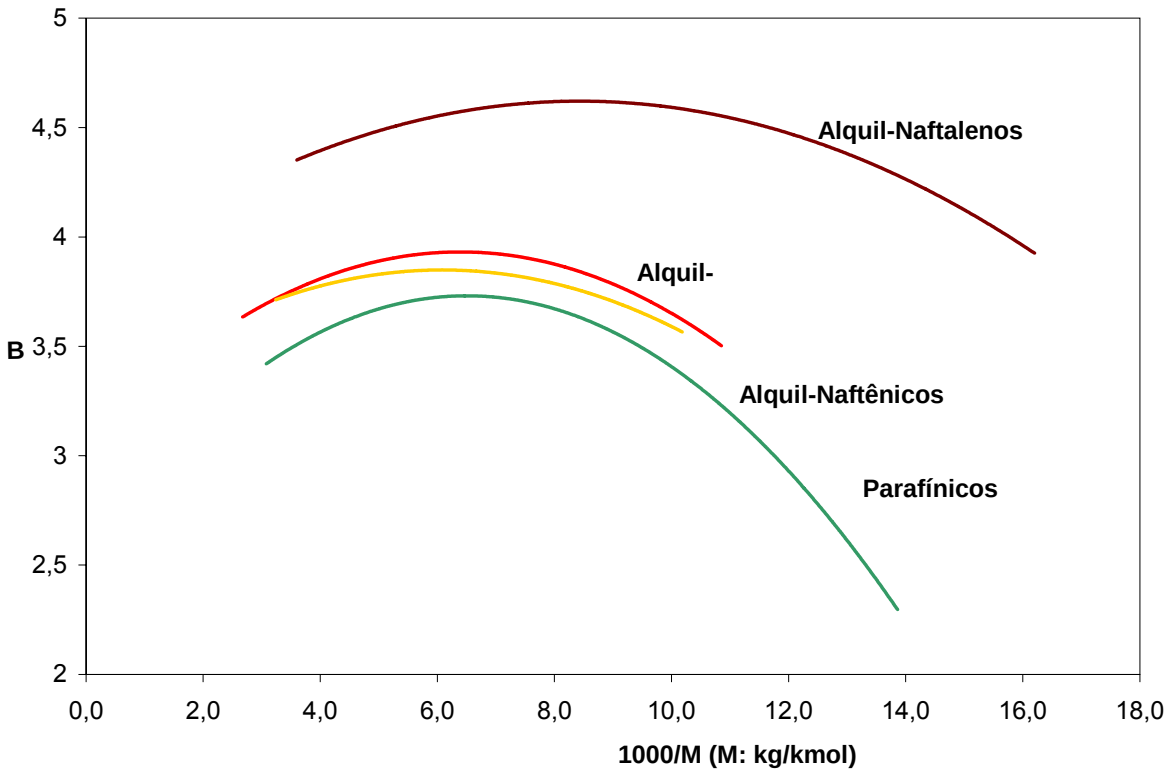


Figura 3.32 *B* versus massa molar de hidrocarbonetos

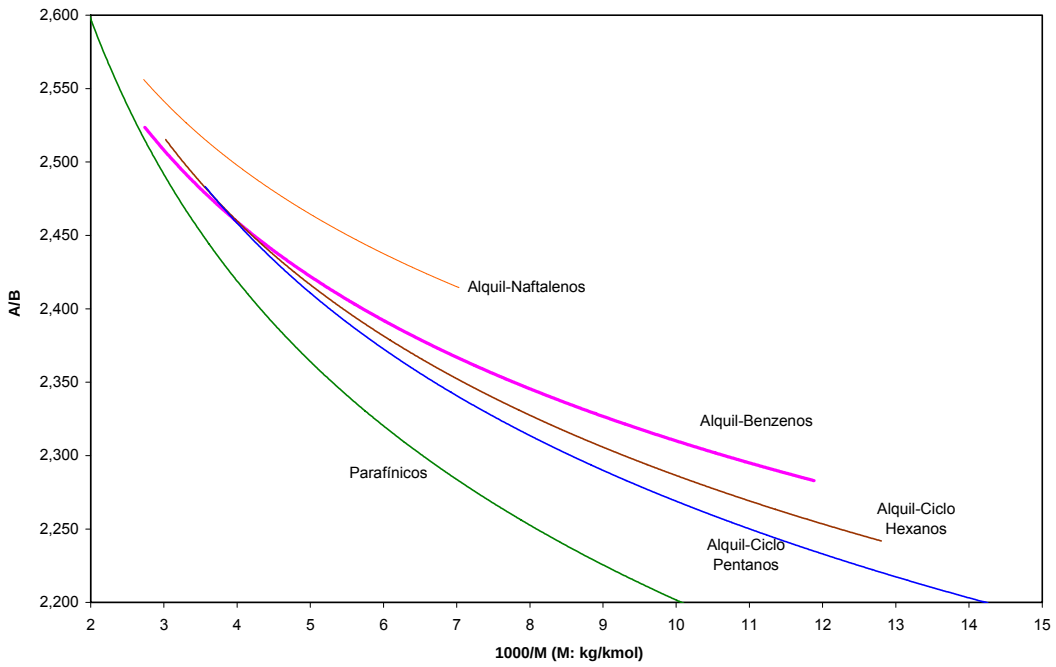


Figura 3.33 Massa molar versus relação A/B para hidrocarbonetos

3.5 CLASSIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E FRAÇÕES DE PETRÓLEOS PELOS PARÂMETROS *(A)* E (*B)* DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM

Usando-se dados experimentais publicados no *Design Institute for Physical Property Data* - o DIPPR® e no *API Technical Data Book on Petroleum Refining (2002)* foram levantadas 15 propriedades e calculadas 12 grandezas características de 39 hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), 46 naftênicos (ciclopentano, ciclohexano, decalina, biciclohexil, alquil-ciclopentanos e alquil-ciclohexanos) e 38 aromáticos (mono, di, tri e tetra aromáticos e alquil-benzenos e alquil-naftalenos).

As propriedades levantadas no *DIPPR*® e no *API Technical data Book on Petroleum Refining (2002)*, apresentadas nas Tabelas 3.6 a 3.8, para hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, além dos valores dos parâmetros (*A*) e (*B*) da equação de Walther-ASTM, estão listadas a seguir:

- massa molar, *M*, kg/kmol;
- temperatura crítica, T_C, kelvin;
- pressão crítica, P_C, pascal;
- densidade a 15,6/15,6 ^oC, $d_{15,6/15,6}$;
- densidade a 20/4^oC, $d_{20/4}$;
- temperatura de ebulição, T_{eb}, kelvin;
- fator acêntrico, ω;
- índice de refração, *n*;
- viscosidade cinemática, ν, mm^2/s

A partir destas propriedades foram calculadas, além dos parâmetros citados, outras grandezas utilizadas na caracterização:

- fator de Watson, K_W, definido como $K = (T_{eb})^{1/3} / d_{15,6/15,6}$ (3.55)

- fator de Huang, *IH*,definido como $IH = [(n)^2 - 1]/[(n)^2 + 2]$ (3.56)
- interseptus, *Ri*,definido como $Ri = n - d_{20/4}$ (3.57)
- Constante densidade-viscosidade *VGC* a 37,8 e a 98,9°C, definidas como:

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6} - 0{,}0664 - 0{,}1154 \times \log(\nu_1 - 5{,}5)}{0{,}94 - 0{,}109 \times \log(\nu_1 - 5{,}5)} \quad (3.58)$$

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6} - 0{,}108 - 0{,}1255 \times \log(\nu_2 - 0{,}8)}{0{,}90 - 0{,}097 \times \log(\nu_2 - 0{,}8)} \quad (3.59)$$

- Constante densidade-viscosidade *VGF* a 37,8 e a 98,9°C, definidas como:

$$VGF = -1{,}816 + 3{,}484\, d_{15.6/15,6} - 0{,}1156 \ln(\nu_1) \quad (3.60)$$

$$VGF = -1{,}948 + 3{,}535\, d_{15.6/15,6} - 0{,}1613 \ln(\nu_2) \quad (3.61)$$

- relação $^{o}API/(A/B)$.

A partir deste levantamento foram avaliadas e aplicadas diversas combinações entre os parâmetros (*A*) e (*B*) da equação Walther-ASTM e propriedades como a densidade, índice de refração e temperatura de ebulição para a discriminação de hidrocarbonetos. De forma geral, o uso de uma única propriedade não é suficiente para caracterizar hidrocarbonetos e frações de petróleo. Assim buscou-se uma outra propriedade que pudesse ser usada para complementar a caracterização em conjunto com os parâmetros *A* e *B*.

A combinação de propriedades e parâmetros que forneceu melhores resultados para discriminar hidrocarbonetos foi a relação *°API/(A/B)*, onde (*°API*) é a densidade na escala de °API. Fisicamente, ambas as grandezas, °API e a razão *A/B* indicam tanto o número de átomos de carbono como o tipo de hidrocarboneto, porém o °API representa melhor o tamanho e *A/B* a natureza química.

A densidade permite obter informação básica sobre o conteúdo de produtos leves no petróleo, porém não permite maiores informações acerca da sua constituição predominante. O uso combinado da densidade com estes parâmetros, razão ***°API/(A/B)***, mostrou-se adequado para a classificar e caracterizar o petróleo e frações por fornecer também informações sobre suas composições.

A partir desta conclusão aplicou-se esta relação a 34 frações de petróleo, sobre as quais dispunha-se de informações sobre o sua origem, petróleo e processos de refino.

As Figuras 3.34 e 3.35 a 3.37 mostram a variação desta grandeza e do fator de Waltson K_W com a temperatura de ebulição. As Figuras 3.36 e 3.37 mostram a variação do fator proposto para os hidrocarbonetos e para frações de petróleo estudadas, separadas por faixa de temperatura de ebulição. Pelo que se observa nestas figuras, é possível discriminar hidrocarbonetos e classificar frações de petróleo usando-se a relação *°API/(A/B)***.** Verifica-se adequada faixa de valores desta grandeza para os diferentes tipos de hidrocarbonetos e de frações de petróleos, com pequeno grau de superposição..

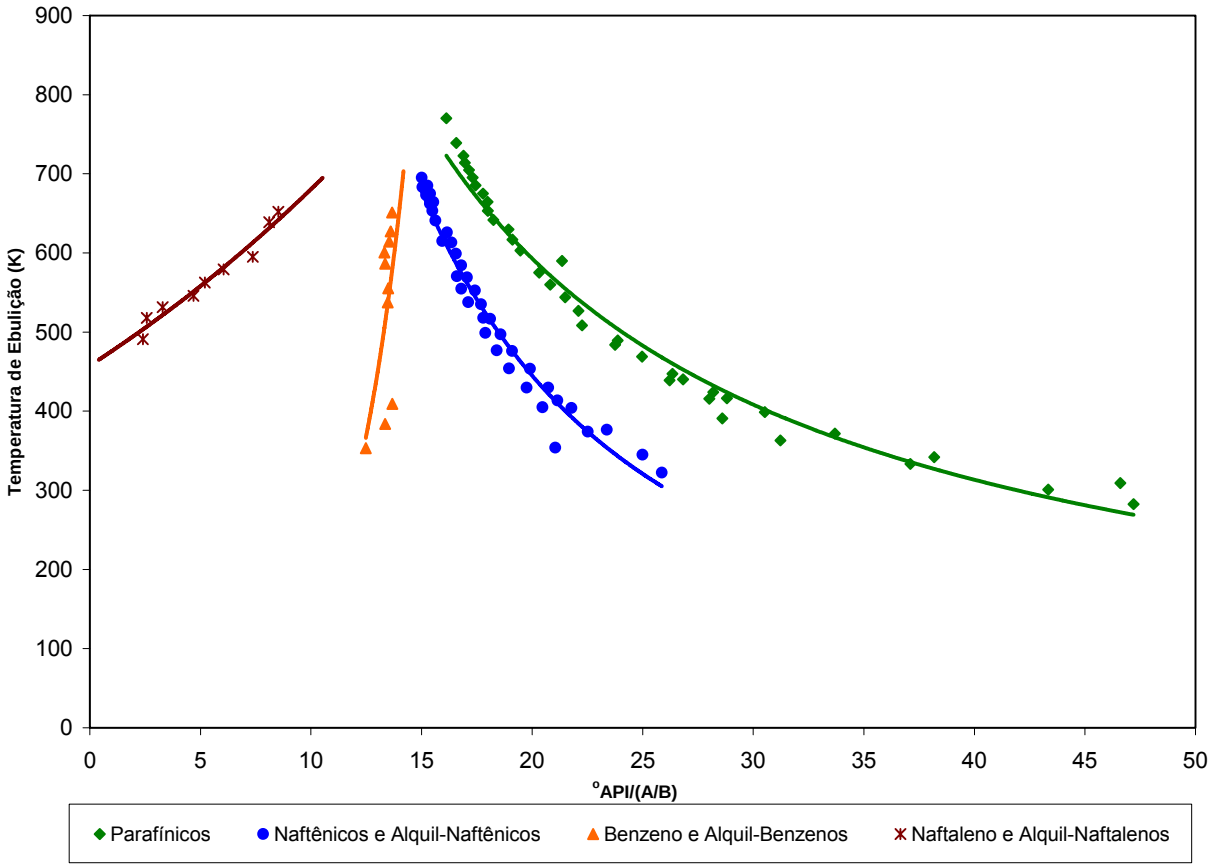


Figura 3.34 Temperatura de ebulição versus relação *°API/(A/B)* para hidrocarbonetos

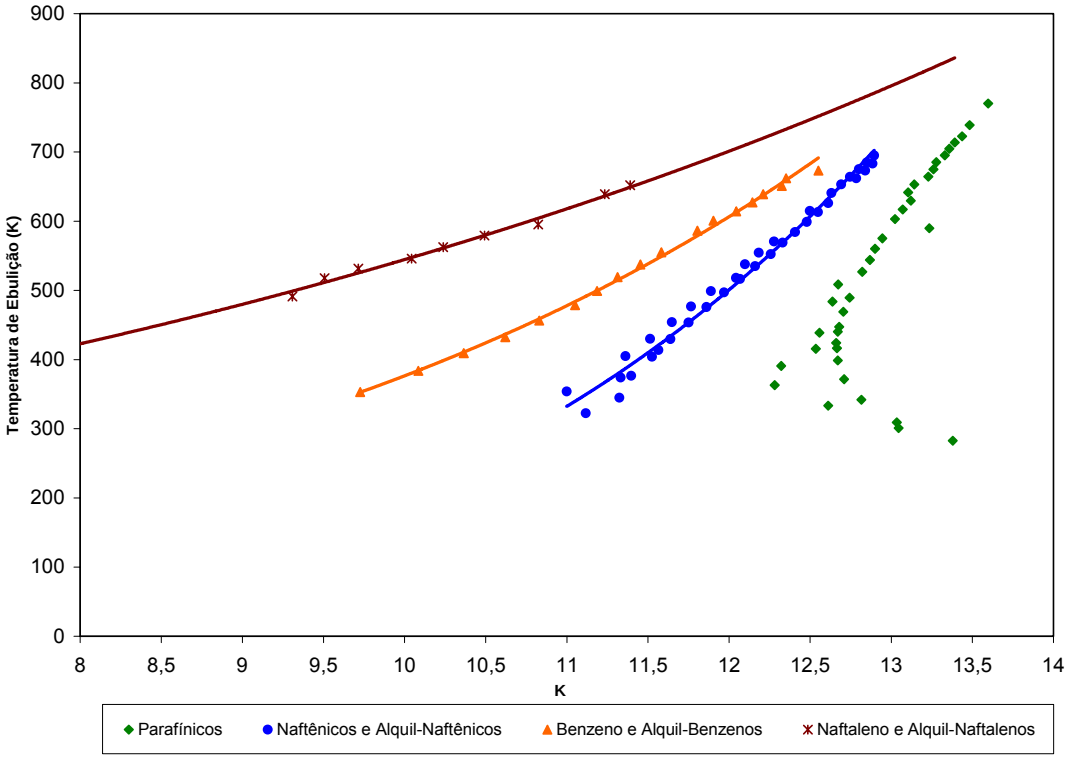


Figura 3.35 Temperatura de ebulição versus fator de caracterização de Watson para hidrocarbonetos

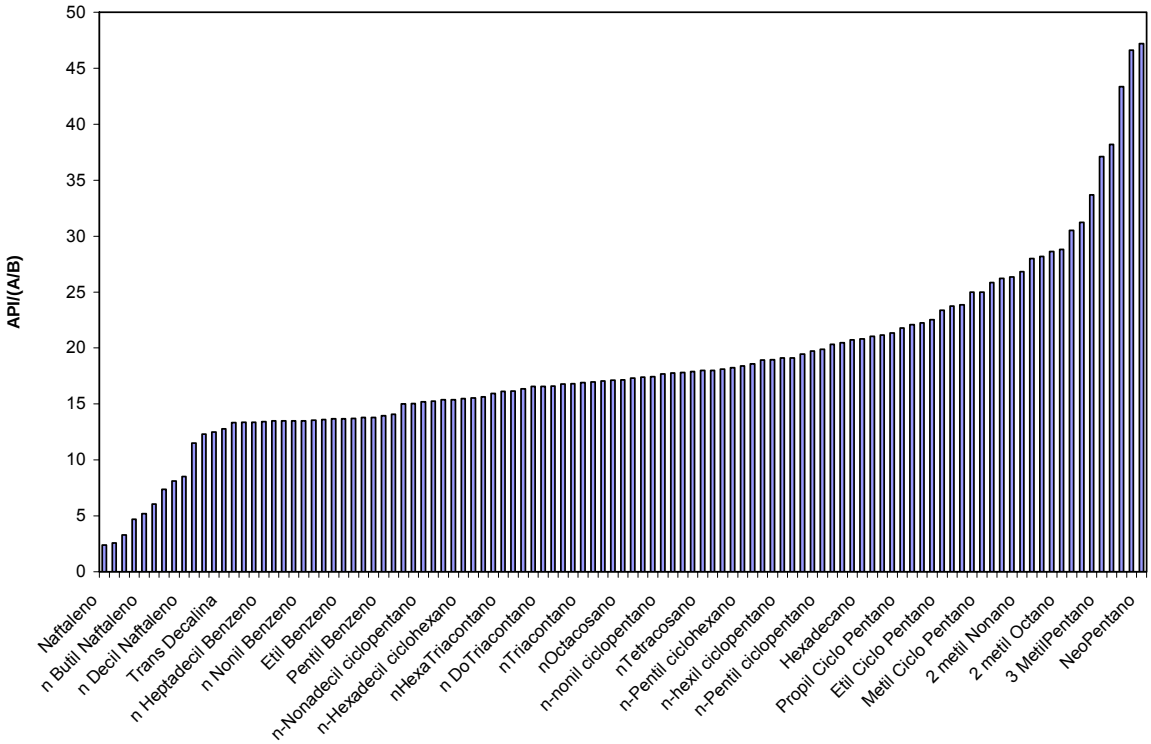


Figura 3.36 Relação ^{o}API/(A/B) de hidrocarbonetos

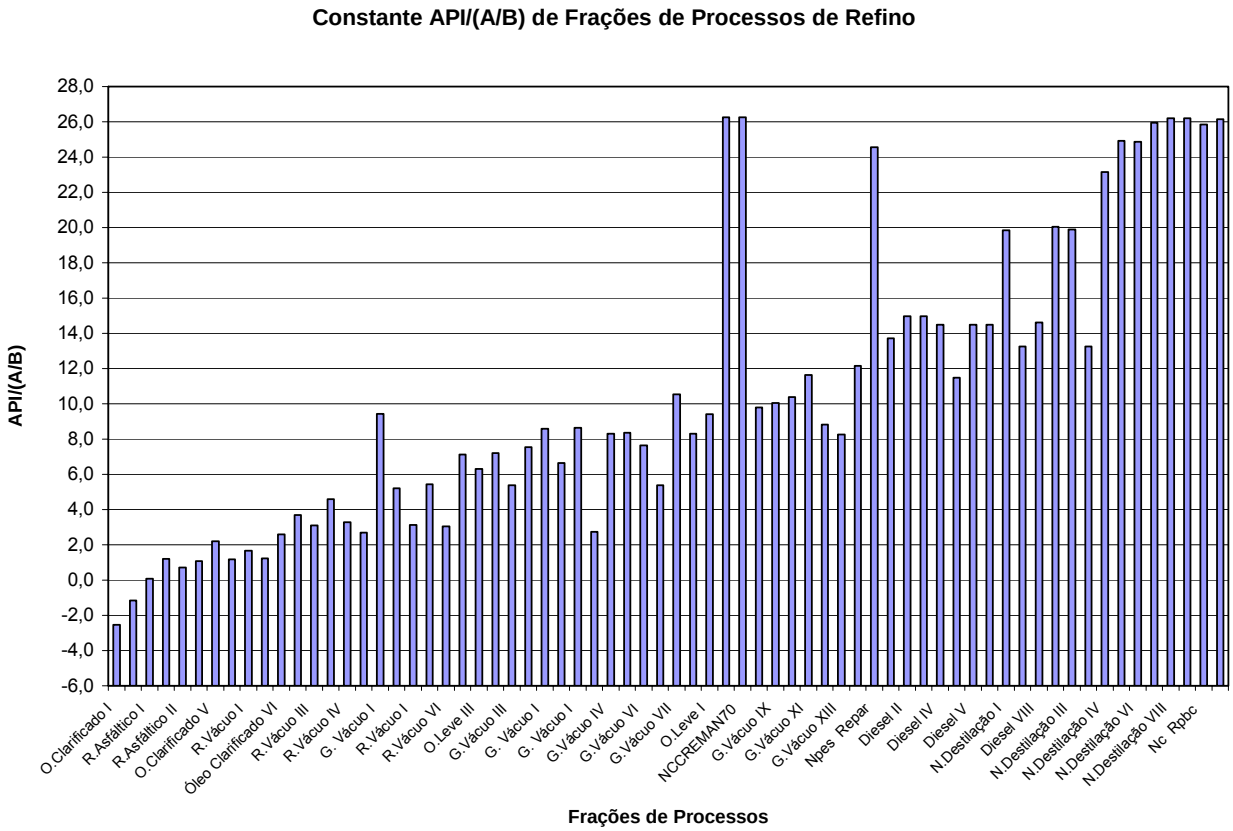


Figura 3.37 Relação ^{o}API/(A/B) de frações de petróleo

A partir da observação dos valores da relação *^{o}API/(A/B)* para hidrocarbonetos é sugerida a seguinte classificação para hidrocarbonetos puros dos tipos parafínicos, naftênicos e aromáticos:

- parafínicos: 50 a 15 (do n-pentano ao n-triacontano);

- naftênicos: alquil-ciclopentanos e alquil-ciclohexanos: 25 a 14;

- benzeno e alquil-benzenos: 12 a 14;

- naftaleno e alquil-naftalenos: 2 a 10.

A classificação do petróleo e de suas frações, por serem misturas, é baseada no tipo de hidrocarboneto predominante. A aplicação da relação *^{o}API/(A/B)* ao petróleo e frações para classificação será apresentada no capítulo 4.

Tabela 3.6 Dados de propriedades de hidrocarbonetos parafínicos obtidos do DIPPR®

Composto	Átomos C	Átomos H	MM kg/kmol	1000/MM kg/kmol	C/H	T eb K	$d_{15,6/15,6}$	$d_{20/4}$	TC K	PC Pa	Fator Acêntrico	Volume Molar m^3/kmol	IR	Visc 37,8 °C mm/s	Visc 98,9 °C mm/s	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8 °C	VGF VGC 98,9 °C	A	B	A/B	API/(A/B)	API	API/B	VN
Pentano	5	12	72,2	13,9	5,00	309,2	0,6311	0,6261	469,7	3370000	0,252	0,116	1,3550	0,336	0,259	1,0395	13,03	0,22	0,509	-	4,7769	2,4011	1,9895	46,60	92,71	38,61	267,6
Hexano	6	14	86,2	11,6	5,14	341,9	0,6637	0,6593	540,2	2740000	0,349	0,147	1,3720	0,288	0,413	1,0402	12,82	0,23	0,640	0,543	6,5390	3,0560	2,1397	38,19	81,71	26,74	286,1
3 MetilPentano	6	14	86,2	11,6	5,14	333,4	0,6688	0,6643	504,6	3120000	0,270	0,130	1,3550	0,393	0,269	1,0206	12,61	0,22	0,622	0,569	7,1396	3,3091	2,1576	37,11	80,06	24,19	293,2
nHeptano	7	16	100,2	10,0	5,25	371,6	0,6881	0,6838	540,2	2740000	0,349	0,147	1,3850	0,522	0,522	1,0409	12,71	0,23	0,657	0,605	7,1231	3,2368	2,2007	33,69	74,14	22,90	291,2
2 metilHexano	7	16	100,2	10,0	5,25	363,2	0,7067	0,6786	530,4	2740000	0,328	0,149	1,3820	0,661	0,408	1,0286	12,28	0,23	0,694	0,620	7,4836	3,4004	2,2008	31,23	68,72	20,21	295,8
nOctano	8	18	114,2	8,8	5,33	398,8	0,7067	0,7032	568,7	2490000	0,400	0,163	1,3950	0,661	0,408	1,0416	12,67	0,24	0,694	0,620	7,6715	3,4072	2,2516	30,52	68,72	20,17	296,0
2 metilHeptano	8	18	114,2	8,8	5,33	390,8	0,7218	0,6980	559,7	2500000	0,380	0,164	1,3930	0,594	0,359	1,0321	12,32	0,24	0,759	0,690	8,3507	3,7017	2,2559	28,61	64,54	17,43	304,3
Nonano	9	20	128,3	7,8	5,40	424,0	0,7218	0,7177	594,6	2290000	0,443	0,180	1,4030	0,813	0,475	1,0421	12,66	0,24	0,723	0,643	8,1197	3,5466	2,2894	28,19	64,54	18,20	299,9
2 metil Octano	9	20	128,3	7,8	5,40	416,4	0,7172	0,7134	582,8	2310000	0,458	0,181	1,4010	0,739	0,433	1,0424	12,67	0,24	0,718	0,640	8,3705	3,6653	2,2837	28,81	65,79	17,95	303,2
Decano	10	22	142,3	7,0	5,45	447,3	0,7337	0,7301	617,7	2110000	0,492	0,196	1,4100	1,005	0,544	1,0431	12,68	0,25	0,740	0,649	8,9050	3,8231	2,3293	26,34	61,36	16,05	307,7
2 metil Nonano	10	22	142,3	7,0	5,45	440,2	0,7303	0,7264	610	2120000	0,472	0,197	1,4080	0,961	0,530	1,0429	12,67	0,25	0,733	0,646	8,7089	3,7524	2,3209	26,83	62,26	16,59	305,7
Undecano	11	24	156,3	6,4	5,50	469,1	0,7440	0,7401	639	1950000	0,530	0,212	1,4150	1,241	0,649	1,0430	12,70	0,25	0,751	0,653	8,8607	3,7701	2,3503	24,97	58,70	15,57	306,2
Dodecano	12	26	170,3	5,9	5,54	489,5	0,7523	0,7488	658	1820000	0,576	0,229	1,4150	1,512	0,756	1,0388	12,74	0,25	0,757	0,649	8,9466	3,7742	2,3705	23,87	56,59	14,99	306,3
3 metil Undecano	12	26	170,3	5,9	5,54	484,0	0,7557	0,7520	655	1870000	0,552	0,228	1,4210	1,104	0,571	1,0431	12,64	0,25	0,806	0,712	9,4046	4,0075	2,3467	23,75	55,73	13,91	312,9
Tridecano	13	28	184,4	5,4	5,57	508,6	0,7662	0,7561	675	1680000	0,617	0,245	1,4230	2,205	1,004	1,0399	12,67	0,25	0,762	0,669	9,0999	3,8090	2,3891	22,25	53,17	13,96	307,3
Tetradecano	14	30	198,4	5,0	5,60	526,7	0,7662	0,7626	693	1570000	0,643	0,261	1,4240	2,205	1,004	1,0409	12,82	0,26	0,762	0,639	9,2531	3,8459	2,4060	22,10	53,17	13,82	308,3
Pentadecano	15	32	212,4	4,7	5,63	543,8	0,7716	0,7683	708	1480000	0,686	0,278	1,4270	2,605	1,128	1,0412	12,87	0,26	0,762	0,632	9,0292	3,7365	2,4165	21,47	51,88	13,88	305,3
Hexadecano	16	34	226,4	4,4	5,65	560,0	0,7773	0,7738	693	1570000	0,643	0,261	1,4330	3,061	1,266	1,0444	12,90	0,26	0,763	0,626	8,9562	3,6896	2,4274	20,83	50,55	13,70	303,9
Heptadecano	17	36	240,5	4,2	5,67	575,3	0,7815	0,7779	736	1340000	0,770	0,311	1,4350	3,577	1,409	1,0442	12,95	0,26	0,759	0,616	9,0008	3,6908	2,4387	20,32	49,56	13,43	304,0
Octadecano	18	38	254,5	3,9	5,68	589,9	0,7708	0,7828	747	1270000	0,811	0,328	1,4370	3,554	1,399	1,0516	13,24	0,26	0,723	0,579	9,0312	3,7037	2,4384	21,36	52,07	14,06	304,3
Nonadecano	19	40	268,5	3,7	5,70	603,1	0,7891	0,7828	758	1210000	0,852	0,346	1,4390	4,796	1,747	1,0444	13,02	0,26	0,752	0,596	8,7864	3,5772	2,4562	19,46	47,81	13,36	300,8
Eicosano	20	42	282,6	3,5	5,71	616,9	0,7923	0,7889	768	1160000	0,907	0,364	1,4410	5,521	1,929	1,0449	13,07	0,26	0,747	0,582	8,8008	3,5702	2,4651	19,11	47,10	13,19	300,6
nHeneicosano	21	44	296,6	3,4	5,73	629,7	0,7946	0,7919	778	1110000	0,942	0,381	1,4420	5,506	2,207	1,0447	13,12	0,26	0,755	0,595	7,3583	2,9924	2,4590	18,94	46,57	15,56	284,3
nDococosano	22	46	310,6	3,2	5,74	641,8	0,8007	0,7976	787	1060000	0,972	0,399	1,4430	7,148	2,334	1,0427	13,10	0,27	0,746	0,574	8,5470	3,4482	2,4787	18,25	45,23	13,12	297,1
nTricosano	23	48	324,6	3,1	5,75	653,4	0,8032	0,7997	796	1020000	1,026	0,417	1,4450	7,768	2,586	1,0434	13,14	0,27	0,745	0,569	8,1001	3,2626	2,4827	17,99	44,67	13,69	291,9
nTetracosano	24	50	338,7	3,0	5,76	664,5	0,8024	0,7992	804	980000	1,071	0,435	1,4460	9,512	2,783	1,0448	13,23	0,27	0,719	0,535	8,4392	3,3840	2,4939	17,98	44,84	13,25	295,3
nPentacosano	25	52	352,7	2,8	5,77	675,1	0,8048	0,8010	812	950000	1,105	0,453	1,4470	9,512	2,847	1,0446	13,26	0,27	0,727	0,543	8,4392	3,3840	2,4939	17,78	44,33	13,10	295,3
nHexacosano	26	54	366,7	2,7	5,78	685,4	0,8078	0,8042	819	910000	1,154	0,470	1,4480	11,471	3,294	1,0441	13,28	0,27	0,716	0,524	8,2729	3,3046	2,5034	17,44	43,67	13,22	293,1
nHeptacosano	27	56	380,7	2,6	5,79	695,3	0,8084	0,8049	826	883000	1,214	0,488	1,4490	14,778	3,857	1,0448	13,33	0,27	0,689	0,486	8,2911	3,2959	2,5156	17,31	43,54	13,21	292,8
nOctacosano	28	58	394,8	2,5	5,79	704,8	0,8104	0,8069	832	850000	1,238	0,506	1,4500	13,809	3,823	1,0448	13,36	0,27	0,704	0,503	8,0165	3,1899	2,5131	17,15	43,10	13,51	289,9
nNonacosano	29	60	408,8	2,4	5,80	714,0	0,8119	0,8082	838	826000	1,265	0,524	1,4510	17,064	4,225	1,0451	13,39	0,27	0,685	0,476	8,2992	3,2906	2,5221	16,96	42,78	13,00	292,7
nTriacontano	30	62	422,8	2,4	5,81	722,9	0,8125	0,8097	844	800000	1,307	0,541	1,4520	18,301	4,466	1,0458	13,44	0,27	0,679	0,466	8,2215	3,2554	2,5255	16,89	42,66	13,10	291,7
n DoTriacontano	31	64	450,9	2,2	5,81	738,9	0,8156	0,8125	855	750000	1,377	0,577	1,4530	24,870	4,956	1,0452	13,48	0,27	0,654	0,430	8,8515	3,4914	2,5352	16,56	41,99	12,03	298,3
n Hexa-Triacontano	36	74	507,0	2,0	5,84	770,2	0,8200	0,8168	874	680000	1,526	0,648	1,4550	26,638	6,414	1,0450	13,60	0,27	0,661	0,432	7,4161	2,9120	2,5467	16,12	41,06	14,10	282,0

Tabela 3.7 Dados de propriedades de hidrocarbonetos naftênicos obtidos do DIPPR®

Composto	Átomos C	Atomos H	MM kg/kmol	1000/MM kg/kmol	C/H	T eb K	$d_{15,6/15,6}$	$d_{20/4}$	TC K	PC Pa	Fator Acêntrico	Volume Molar m^3/kmol	IR	Visc 37,8°C mm^2/s	Visc 98,9 °C mm^2/s	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8	VGF VGC 98,9	A	B	A/B	API/(A/B)	API	API/B	VN
Ciclo Pentano	5	10	70,1	6,000	14,26	322	0,7503	0,7454	553,8	4502276	0,208	0,109	1,4040	0,500	0,324	1,0289	11,12	0,24	0,878	0,817	7,5053	3,3995	2,21	25,86	57,10	16,80	295,8
Metil Ciclo Pentano	6	12	84,2	6,000	11,88	345	0,7533	0,7486	532,7	3784532	0,229	0,113	1,4070	0,552	0,334	1,0303	11,32	0,25	0,877	0,814	8,6101	3,8210	2,25	25,00	56,33	14,74	307,6
Etil Ciclo Pentano	7	14	98,2	6,000	10,18	377	0,7708	0,7666	569,5	3397736	0,270	0,129	1,4170	0,628	0,402	1,0316	11,40	0,25	0,923	0,856	7,1049	3,1902	2,23	23,38	52,07	16,32	289,9
Propil Ciclo Pentano	8	16	112,2	6,000	8,91	404	0,7803	0,7763	596,0	2999978	0,327	0,145	1,4240	0,718	0,414	1,0338	11,53	0,26	0,941	0,866	8,7189	3,8107	2,29	21,78	49,83	13,08	307,3
Butil Ciclo Pentano	9	18	126,2	6,000	7,92	430	0,7887	0,7846	621,0	2723429	0,372	0,162	1,4290	0,913	0,514	1,0347	11,64	0,26	0,942	0,853	8,4913	3,6743	2,31	20,73	47,92	13,04	303,5
n-Pentil ciclopentano	10	20	140,3	6,000	7,13	454	0,7954		643,8	2478389			1,4336	1,128		1,0359	11,75	0,26	0,941	0,844	8,3222	3,5696	2,33	19,90	46,40	13,00	300,6
n-hexil ciclopentano	11	22	154,3	6,000	6,48	476	0,8008		664,1	2273684			1,4370	1,145		1,0366	11,86	0,26	0,958	0,861	8,9451	3,7802	2,37	19,10	45,20	11,96	306,5
n-heptil ciclopentano	12	24	168,4	6,000	5,94	497	0,8051		682,9	2100212			1,4400	1,748		1,0375	11,97	0,26	0,924	0,808	8,8815	3,7274	2,38	18,57	44,25	11,87	305,0
n-octil ciclopentano	13	26	182,4	6,000	5,48	517	0,8088		699,5	1951216			1,4425	2,130		1,0381	12,07	0,26	0,914	0,789	8,9617	3,7335	2,40	18,10	43,45	11,64	305,2
n-nonil ciclopentano	14	28	196,4	6,000	5,09	535	0,8121		714,9	1822008			1,4446	2,570		1,0386	12,16	0,27	0,904	0,771	8,9903	3,7224	2,42	17,70	42,74	11,48	304,9
n-Decil ciclopentano	15	30	210,5	6,000	4,75	553	0,8143		729,1	1708797			1,4466	3,050		1,0394	12,26	0,27	0,892	0,751	8,9224	3,6761	2,43	17,42	42,27	11,50	303,6
n-Undecil	16	32	224,5	6,000	4,45	569	0,8175		742,2	1608823			1,4482	3,630		1,0395	12,33	0,27	0,883	0,734	8,8550	3,6311	2,44	17,05	41,59	11,45	302,3
n-Dodecil	17	34	238,5	6,000	4,19	584	0,8197		754,4	1519811			1,4497	4,250		1,0399	12,41	0,27	0,873	0,716	8,8039	3,5954	2,45	16,79	41,12	11,44	301,3
n-Tridecil ciclopentano	18	36	252,5	6,000	3,96	599	0,8217		776,0	1440177			1,4510	4,950		1,0402	12,48	0,27	0,862	0,699	8,8255	3,5902	2,46	16,56	40,70	11,34	301,1
n-Tetradecil	19	38	266,6	6,000	3,75	613	0,8235		785,7	1368471			1,4522	5,710		1,0405	12,55	0,27	0,852	0,682	8,7035	3,5290	2,47	16,35	40,33	11,43	299,4
n-Pentadecil	20	40	280,6	6,000	3,56	626	0,8252		785,7	1303592			1,4533	6,580		1,0407	12,61	0,27	0,841	0,665	8,6327	3,4891	2,47	16,16	39,97	11,46	298,3
n-Hexadecil	21	42	294,6	6,000	3,39	639	0,8267		794,7	1244504			1,4543			1,0410	12,67	0,27							39,66		200,0
n-Heptadecil	22	44	308,7	6,000	3,24	650	0,8280		811,2	1190587			1,4552			1,0412	12,73	0,27							39,39		200,0
n-Octadecil	23	46	322,7	6,000	3,10	662	0,8293		820,7	1141220			1,4560			1,0414	12,78	0,27							39,13		200,0
n-Nonadecil	24	48	336,7	6,000	2,97	673	0,8303		829,2	1095715			1,4568			1,0417	12,84	0,27							38,92		200,0
n-Eicosil ciclopentano	25	50	350,8	6,000	2,85	683	0,8315		836,6	1053726			1,4557			1,0400	12,88	0,27							38,67		200,0
Ciclo Hexano	6	12	84,2	6,000	11,88	354	0,7822	0,7781	553,8	4074801	0,208	0,109	1,4240	0,955	0,477	1,0329	11,00	0,26	0,914	0,829	10,4753	4,4621	2,35	21,04	49,40	11,07	325,7
Metil Ciclo Hexano5	7	14	98,2	6,000	10,18	374	0,7735	0,7690	572,1	3471372	0,236	0,128	1,4210	0,761	0,446	1,0342	11,33	0,25	0,911	0,834	8,2434	3,6087	2,28	22,51	51,43	14,25	301,7
Etil Ciclo Hexano	8	16	112,2	6,000	8,91	405	0,7921	0,7880	609,2	3039760	0,246	0,143	1,4310	0,864	0,493	1,0350	11,36	0,26	0,960	0,879	8,4058	3,6499	2,30	20,47	47,14	12,92	302,8
Propil Ciclo Hexano	9	18	126,2	6,000	7,92	430	0,7973	0,7936	639,2	2806718	0,260	0,160	1,4350	1,005	0,547	1,0363	11,51	0,26	0,961	0,874	8,8085	3,7844	2,33	19,75	45,96	12,15	306,6
Butil Ciclo Hexano	10	20	140,3	6,000	7,13	454	0,8028	0,7991	667,0	2570021	0,274	0,176	1,4390	1,254	0,639	1,0376	11,65	0,26	0,955	0,858	9,6676	4,0944	2,36	18,96	44,77	10,93	315,3
n-Pentil ciclohexano	12	24	154,3	6,000	6,48	477	0,8077		669,0	2352491			1,4416	1,556		1,0378	11,77	0,26	0,947	0,836	9,0193	3,7991	2,37	18,40	43,69	11,50	307,0
n-Hexil ciclohexano	13	26	168,4	6,000	5,94	499	0,8115		687,7	2167022			1,4441	1,940		1,0384	11,89	0,27	0,935	0,814	9,3562	3,9038	2,40	17,89	42,87	10,98	310,0
n-Heptil ciclohexano	14	28	182,4	6,000	5,48	518	0,8112		704,7	2008581			1,4463	2,380		1,0407	12,04	0,27	0,910	0,780	9,3859	3,8902	2,41	17,79	42,93	11,04	309,6
n-Octil ciclohexano	15	30	196,4	6,000	5,09	538	0,8177		720,3	1871789			1,4483	2,900		1,0395	12,10	0,27	0,910	0,771	9,5297	3,9252	2,43	17,11	41,55	10,58	310,6
n-Nonil ciclohexano	16	32	210,5	6,000	4,75	555	0,8203		734,6	1752371			1,4499	3,480		1,0398	12,18	0,27	0,898	0,751	9,5685	3,9216	2,44	16,80	41,00	10,45	310,5
Decil CicloHexano	17	34	224,4	6,000	4,46	571	0,8218	0,8185	751,3	1647433	0,663	0,275	1,4510	4,148	1,549	1,0401	12,28	0,27	0,883	0,735	9,4986	3,8766	2,45	16,60	40,68	10,49	309,2
n-Undecil ciclohexano	18	36	238,5	6,000	4,19	586	0,8244		759,9	1554216			1,4527			1,0405	12,35	0,27							40,14		200,0
n-Dodecil ciclohexano	19	38	252,5	6,000	3,96	601	0,8261		771,1	1470996			1,4539			1,0409	12,43	0,27							39,79		200,0
n-Tridecil ciclohexano	20	40	266,6	6,000	3,75	615	0,8277		781,5	1396188			1,4550	6,580		1,0412	12,50	0,27	0,850	0,674	9,3962	3,7953	2,48	15,94	39,46	10,40	306,9
n-Tetradecil CicloHex.	21	42	280,6	6,000	3,56	628	0,8291		791,2	1328689			1,4559	-		1,0414	12,57	0,27							39,17		200,0
n-Pentadecil CicloHx	22	44	294,6	6,000	3,39	641	0,8303		800,2	1267394			1,4568	8,670		1,0417	12,63	0,27	0,827	0,639	9,2656	3,7221	2,49	15,63	38,92	10,46	304,8
nHexadecil CicloHx	23	46	308,7	6,000	3,24	653	0,8316		808,5	1211478			1,4576	9,870		1,0418	12,69	0,27	0,817	0,622	9,2238	3,6962	2,50	15,49	38,65	10,46	304,1
n-Heptadecil CicloHx	24	48	322,7	6,000	3,10	664	0,8327		825,0	1160319			1,4583			1,0420	12,75	0,27							38,43		200,0
n-Octadecil CicloHx	25	50	336,7	6,000	2,97	675	0,8337		833,4	1113296			1,4590			1,0422	12,80	0,27							38,23		200,0
n-Nonadecil CicloHx	26	52	350,8	6,000	2,85	685	0,8346		840,7	1069928			1,4596			1,0423	12,85	0,27							38,04		200,0
n-Eicosil Ciclohexano	27	54	364,8	6,000	2,74	695	0,8357		848,2	1029801			1,4602	16,400	4,120	1,0424	12,89	0,27	0,772		8,2978	3,2924	2,52	15,01	37,82	11,49	292,7
Cis Decalina	10	16	138,3	7,500	7,23	512	1,3393	0,8968	703,6	3200000	0,279	0,155	1,4790	2,609	1,142	0,8094	7,27	0,28		1,031	8,8817	3,6771	2,42	-10,70	-25,8	-7,03	303,6

Tabela 3.8 Dados de propriedades de hidrocarbonetos aromáticos obtidos do DIPPR®

Composto	Átomos C	Atomos H	MM kg/kmol	1000/MM kg/kmol	C/H	T eb K	$d_{15,6/15,6}$	$d_{20/4}$	TC K	PC Pa	Fator Acêntrico	Volume Molar m^3/kmol	IR	Visc 37,8 °C mm^2/s	Visc 98,9 °C mm^2/s	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8 °C	VGF VGC 98,9 °C	A	B	A/B	API/(A/B)	API	API/B	VN
Benzeno	6	6	78,11	12,8	12,0	353,2	0,8841	0,8790	812	950000	1,105	0,4527	1,4980	0,589	0,333	1,0559	9,73	0,29	1,325	1,267	9,8299	4,2966	2,29	12,48	28,55	6,64	321,03
Bifenil	10	8	154,2	6,5	15,0	528,2	1,0879	1,0719	773	3380000	0,4029	0,1556	1,5870	2,174	0,817	1,0430	9,04	0,34	1,885	1,780	11,8150	4,8757	2,42	-0,59	-1,44	-0,29	337,34
m-Terfenil	10	8	230,3	4,3	15,0	648,2	1,0968	1,0931	883	2480000	0,6509	0,2213		373,150	33,514	-0,5484	9,60	-0,50	1,321	1,343	11,4740	4,5241	2,54	-0,98	-2,49	-0,55	327,44
Naftaleno	10	8	128,2	7,8	15,0	491,1	1,0311	1,0271	748,4	4050000	0,302	0,131	1,9320	1,713	0,796	1,4164	9,31	0,48	1,714	1,616	9,6097	4,0224	2,39	2,40	5,73	1,42	313,31
Antraceno	14	10	178,2	5,6	16,8	615,2	1,1520	1,1480	873	2900000	0,4857	0,1833	1,7290	44,897	4,134	1,1530	8,98	0,40	1,758	1,532	12,5240	4,8361	2,59	-3,35	-8,67	-1,79	336,23
Fenantreno	14	10	178,2	5,6	16,8	610,0	1,1352	1,1317	873	2900000	0,4857	0,1833	1,5480	6,475	1,816	0,9804	9,09	0,32	1,923	1,774	10,4680	4,2266	2,48	-2,77	-6,85	-1,62	319,06
Naftaceno	8	12	108	9,3	8,0				987	2390000	0,565	0,208	1,7700	0,000		1,7700		0,42			13,9920	5,9733	2,34				368,26
Pireno	16	10	202,3	4,9	19,2	668,0	1,0972	1,0937	936	2610000	0,507	0,185	1,7700	52,837	5,521	1,2214	9,69	0,42	1,548	1,310	11,0510	4,3380	2,55	-1,00	-2,54	-0,59	322,20
Benzo-Antracceno	18	12	228,3	4,4	18,0	710,8	1,2727	1,1741	979	2390000	0,569	0,179	1,7890	0,300		1,1527	8,53	0,42	2,757						-20,32		200,00
Criseno	18	12	228,3	4,4	18,0	714,2	1,1999	1,2741	979	2390000	0,603	0,223	1,7850	0,300		1,1850	9,06	0,42	2,504						-13,57		200,00
Tolueno	7	8	92,14	10,9	10,5	383,8	0,8765	0,8670	591,75	4108000	0,264	0,107	1,4940	0,569	0,353	1,0557	10,09	0,29	1,303	1,245	8,0078	3,5730	2,24	13,35	29,93	8,38	300,65
Etil Benzeno	8	10	106,2	9,4	9,6	409,4	0,8714	0,8669	617,15	3609000	0,303	0,123	1,4930	0,645	0,393	1,0573	10,37	0,29	1,271	1,206	7,9813	3,5362	2,26	13,68	30,88	8,73	299,61
Propil Benzeno	9	12	120,2	8,3	9,0	432,4	0,8661	0,8629	638,35	3200000	0,344	0,140	1,4900	0,798	0,443	1,0569	10,62	0,29	1,228	1,154	9,1246	3,9531	2,31	13,81	31,87	8,06	311,35
Butil Benzeno	10	14	134,2	7,5	8,6	456,5	0,8648	0,8601	660,5	2890000	0,394	0,157	1,4870	0,938	0,505	1,0546	10,83	0,29	1,204	1,124	9,2053	3,9558	2,33	13,80	32,12	8,12	311,43
Pentil Benzeno	11	16	148,2	6,7	8,3	478,6	0,8611	0,8576	679,9	2604000	0,438	0,173	1,4860	1,191	0,612	1,0555	11,05	0,29	1,164	1,073	9,2676	3,9399	2,35	13,96	32,83	8,33	310,98
Hexil Benzeno	12	18	162,3	6,2	8,0	499,3	0,8627	0,8579	698	2380000	0,479	0,190	1,4840	1,440	0,708	1,0527	11,19	0,29	1,147	1,048	9,3545	3,9452	2,37	13,72	32,53	8,25	311,13
n Heptil Benzeno	13	20	176,3	5,7	7,8	519,3	0,8642	0,8567	714	2180000	0,527	0,206	1,4830	1,782	0,840	1,0509	11,31	0,29	1,128	1,019	9,2451	3,8707	2,39	13,49	32,23	8,33	309,03
n Octil Benzeno	14	22	190,3	5,3	7,6	537,6	0,8635	0,8563	729	2020000	0,567	0,223	1,4820	2,146	0,975	1,0502	11,45	0,29	1,104	0,987	9,1165	3,7948	2,40	13,47	32,36	8,53	306,89
n Nonil Benzeno	15	24	204,4	4,9	7,5	555,2	0,8632	0,8558	741	1895000	0,633	0,240	1,4820	2,146	0,975	1,0504	11,58	0,29	1,103	0,958	9,1165	3,7948	2,40	13,50	32,42	8,54	306,89
n Decil Benzeno	16	26	218,4	4,6	7,38	571,0	0,8626	0,8556	753	1770000	0,680	0,256	1,4810	3,025	1,260	1,0497	11,70	0,28	1,061	0,929	8,9578	3,3912	2,64	12,32	32,54	9,59	295,53
n Undecil Benzeno	17	28	232,4	4,3	7,29	586,4	0,8625	0,8553	764	1672000	0,729	0,273	1,4810	3,568	1,412	1,0498	11,81	0,28	1,042	0,902	8,9650	3,6770	2,44	13,36	32,56	8,86	303,58
nDodecil Benzeno	18	30	246,4	4,1	7,20	600,8	0,8623	0,8551	780	1560000	0,733	0,289	1,4800	4,187	1,606	1,0489	11,90	0,28	1,023	0,877	8,7280	3,5663	2,45	13,32	32,60	9,14	300,46
nTridecil Benzeno	19	32	260,5	3,8	7,13	614,4	0,8586	0,8551	790	1480000	0,780	0,306	1,4800	4,988	1,740	1,0507	12,04	0,28	0,990	0,836	9,1360	3,7141	2,46	13,54	33,30	8,97	304,62
nTetradecil Benzeno	20	34	274,5	3,6	7,06	627,2	0,8573	0,8548	800	1400000	0,813	0,322	1,4800	5,618	1,877	1,0513	12,14	0,28	0,971	0,812	8,8373	3,5840	2,47	13,60	33,55	9,36	300,96
n PentadecilBenzeno	21	36	288,5	3,5	7,00	639,2	0,8582	0,8547	809	1330000	0,857	1,479	1,4790	6,485	2,129	1,0499	12,21	0,28	0,958	0,793	8,8232	3,5667	2,47	13,50	33,39	9,36	300,47
n Hexadecil Benzeno	22	38	302,5	3,3	6,95	651,2	0,8554	0,8519	818	1270000	0,900	0,356	1,4790	7,460	2,333	1,0513	12,33	0,28	0,932	0,762	8,8172	3,5533	2,48	13,67	33,92	9,55	300,09
n HeptadecilBenzeno	23	40	316,6	3,2	6,90	662,2	0,8584	0,8547	826	1210000	0,919	0,374	1,4790	8,252	2,596	1,0498	12,35	0,28	0,931	0,755	8,4327	3,3916	2,49	13,41	33,35	9,83	295,54
n Octadecil Benzeno	24	42	330,6	3,0	6,86	673,2	0,8494	0,8459	834	1160000	0,950	0,391	1,4790	9,749	2,816	1,0543	12,55	0,28	0,880	0,697	8,6792	3,4786	2,50	14,06	35,09	10,09	297,99
n Metil Naftaleno	11	10	142,2	7,0	13,20	517,8	1,0275	1,0203	772	3600000	0,342	0,140	1,6150	2,201	0,902	1,1012	9,51	0,35	1,673	1,566	10,4835	4,3400	2,42	2,57	6,21	1,43	322,25
n Etil Naftaleno	12	12	156,2	6,4	12,00	531,5	1,0143	1,0080	776	3320000	0,407	0,156	1,6040	2,589	0,984	1,0969	9,71	0,34	1,608	1,492	10,9096	4,4915	2,43	3,30	8,01	1,78	326,52
n Propil Naftaleno	13	14	170,3	5,9	11,14	545,9	0,9899	0,9897	782	2970000	0,455	0,173	1,5930	3,241	1,109	1,0981	10,04	0,34	1,497	1,370	11,3310	4,6363	2,44	4,68	11,44	2,47	330,60
n Butil Naftaleno	14	16	184,3	5,4	10,50	562,5	0,9809	0,9767	792	2680000	0,495	0,189	1,5800	3,930	1,279	1,0896	10,24	0,33	1,443	1,308	10,9694	4,4715	2,45	5,20	12,76	2,85	325,96
n Pentil Naftaleno	15	18	198,3	5,0	10,00	579,2	0,9664	0,9664	803	2440000	0,535	0,206	1,5700	5,079	1,484	1,0868	10,49	0,33	1,363	1,216	11,0825	4,4934	2,47	6,05	14,93	3,32	326,57
n Hexil Naftaleno	16	20	212,3	4,7	9,60	595,2	0,9454	0,9496	813	2250000	0,587	0,224	1,5630	5,045	1,415	1,0903	10,82	0,32	1,291	1,143	11,6070	4,7044	2,47	7,37	18,17	3,86	332,52
n Nonil Naftaleno	19	26	254,4	3,9	8,77	639,0	0,9327	0,9368	849	1680000	0,617	0,273	1,5460	9,413	2,248	1,0797	11,23	0,32	1,174	0,999	10,5756	4,2418	2,49	8,11	20,21	4,76	319,49
n Decil Naftaleno	20	28	268,4	3,7	8,57	652,0	0,9260	0,9225	859	1580000	0,641	0,289	1,5410	10,615	2,571	1,0780	11,39	0,31	1,137	0,956	9,9672	3,9896	2,50	8,53	21,31	5,34	312,38
Fenil Naftaleno	16	12	204,3	4,9	16,00	607,2	1,1092	1,1057	849	2630000	0,531	0,190	1,6660	3,749	1,640	1,1114	9,29	0,37	1,896	1,766	7,6138	3,1300	2,43	-1,62	-3,93	-1,26	288,17

3.6 CARACTERÍSTICAS DE ADITIVIDADE DOS PARÂMETROS *A* E *B* DA EQUAÇÃO WALTHER-ASTM

Como foi comentado anteriormente, de acordo com a abordagem de Watson (1933), Van Nes e Van Westen (1951) e Riazi (1979), os parâmetros *A* e *B*, usados para a caracterização de hidrocarbonetos e de frações de petróleos, devem mostrar características de aditividade.

Para esta verificação foram avaliadas misturas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo, as quais foram obtidas a partir de:

- dados de misturas de hidrocarbonetos publicados na tese de Riazi (1979);
- dados de frações de petróleos de avaliação de petróleos de Beg-Amin (1988) e de avaliações realizadas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, não apresentados por serem de propriedade da Petrobras;
- dados de frações de petróleo de refinarias da Petrobras.

Os resultados das avaliações destas misturas e dos seus componentes estão apresentados nas Tabelas 3.9 a 3.14 e nas Figuras 3.38 e 3.39, onde se verifica que os parâmetros ***A*** e ***B*** da equação Walther-ASTM de viscosidade com a temperatura são linearmente aditivos em base mássica. Assim, pode-se escrever:

$$A_M = \Sigma A_i w_I \tag{3.62}$$

$$B_M = \Sigma B_i w_I \tag{3.63}$$

Onde:

A_M e B_M : parâmetros *A* e *B* da mistura;

A_i e B_i : parâmetros *A* e *B* do componente i da mistura;

w_i : fração mássica dos componente i da mistura.

Tabela 3.9 Dados de hidrocarbonetos Riazi (1979)

Componente	Massa Específica a 15,6 C kg/m^3	Massa Específica a 20 C kg/m^3	Fração Molar n-nonano	Fração Molar n-hexil-cicloC5	Fração Molar n-pentil-benzeno	Viscosidade. Experimental mm^2/s 37.8 oC	Viscosidade Experimental mm^2/s 98.9 oC
n-Nonano	717,7					0,8087	0,477
n-Hexil-cicloC5	796,5					1,415	0,730
n-Pentil-Benzeno	858,6					1,188	0,621
Mistura 1	770,4	770,4	0,45	0,4	0,15	1,108	0,600
Mistura 2	767,3	767,2	0,45	0,45	0,1	1,12	0,605
Mistura 3	778,2	778,1	0,35	0,5	0,15	1,169	0,625
Mistura 4	780,5	780,4	0,4	0,35	0,25	1,116	0,602
Mistura 5	783,6	783,4	0,4	0,3	0,3	1,105	0,596
Mistura 6	763,3	763,2	0,5	0,4	0,1	1,089	0,593
Mistura 7	766,4	766,3	0,5	0,35	0,15	1,078	0,587
Mistura 8	769,5	769,4	0,5	0,3	0,2	1,067	0,582
Mistura 9	762,5	762,4	0,55	0,3	0,15	1,048	0,574
Mistura 10	755,4	755,3	0,55	0,35	0,1	1,059	0,580
Mistura 11	759,4	759,3	0,6	0,3	0,1	1,029	0,567
Mistura 12	777,4	777,3	0,4	0,4	0,2	1,127	0,607
Mistura 13	776,6	776,5	0,45	0,3	0,25	1,086	0,589

Tabela 3.10 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de hidrocarbonetos apresentados por Riazi (1979)

Mistura	$B_{M\ calc}$	$B_{M\ exp}$	Desvio % Absoluto	$A_{M\ calc}$	$A_{M\ exp}$	Desvio % Absoluto
1	3,626	3,690	1,7	8,446	8,616	2,0
2	3,618	3,693	2,0	8,429	8,626	2,3
3	3,642	3,704	1,7	8,509	8,672	1,9
4	3,651	3,707	1,5	8,511	8,659	1,7
5	3,659	3,721	1,7	8,528	8,690	1,9
6	3,610	3,676	1,8	8,396	8,572	2,1
7	3,618	3,689	1,9	8,413	8,601	2,2
8	3,626	3,691	1,8	8,430	8,602	2,0
9	3,609	3,687	2,1	8,380	8,583	2,4
10	3,601	3,673	2,0	8,363	8,554	2,2
11	3,592	3,669	2,1	8,329	8,532	2,4
12	3,643	3,704	1,6	8,494	8,657	1,9
13	3,643	3,706	1,7	8,479	8,647	1,9
Desvio Absoluto % Minimo			1,8	Desvio Absoluto % Minimo		2,1
Desvio Absoluto % Máximo			1,5	Desvio Absoluto % Máximo		1,7
Desvio Absoluto % Médio			2,1	Desvio Absoluto % Médio		2,4

Tabela 3.11 Dados de avaliações de petróleos de Beg-Amin (1988)

	Viscosi-dade mm^2/s @T1	Viscosi-dade mm^2/s @T2	T1 °C	T2 °C	Fração em volume	API	Densi-dade 15,6 °C	Fração em massa	Mistura	Visco-sidade mm^2/s @T1	Viscosi-dade mm^2/s @T2	T1 °C	T2 °C
iran225/300	2,68	1,15	37,8	98,9	0,724	36,65	0,8415	841,5	iran225/330	3,2	1,28	37,8	98,9
iran300/330	4,14	1,76	50	98,9	0,276	32,85	0,8610	861,0					
iran300/330	4,14	1,76	50	98,9	0,364	32,85	0,8610	861,0	iran250/330	3,84	1,41	37,8	98,9
iran250/300	3,17	1,27	37,8	98,9	0,636	34,95	0,8501	850,1					
iran300/330	4,14	1,76	50	98,9	0,475	32,85	0,8610	861,0	iran300/370	5,35	2,08	50	98,9
iran330/370	6,75	2,41	50	98,9	0,525	28,5	0,8844	884,4					
iran330/350	8,4	2,2	37,8	98,9	0,11	29,2	0,8805	880,5	iran330/530	41,5	5,45	37,8	98,9
iran350/530	53,5	6,3	37,8	98,9	0,89	23,05	0,9156	915,6					
iran330/370	6,75	2,41	50	98,9	0,216	28,5	0,8844	884,4	iran330/550	19	6,05	60	98,9
iran370/550	29	8,2	60	98,9	0,784	21,8	0,9230	923,0					
iran300/330	4,14	1,76	50	98,9	0,091	32,85	0,8610	861,0	iran300+	138	27,8	60	98,9
iran330+	256	42,7	60	98,9	0,909	15,5	0,9626	962,6					
iran330/350	5,87	2,2	50	98,9	0,063	29,2	0,8805	880,5	iran330+	256	42,7	60	98,9
iran350+	391	57,3	60	98,9	0,937	14,7	0,9679	967,9					
iran510/530	121	22,75	60	98,9	0,084	17,75	0,9481	948,1	iran510+	43120	1325	60	98,9
iran530+	99290	2265	60	98,9	0,916	7,1	1,0209	1020,9					
iran530/550	198	32,3	60	98,9	0,088	16,5	0,9561	956,1	iran530+	99290	2265	60	98,9
iran550+	240400	3975	60	98,9	0,912	6,3	1,0269	1026,9					
mandji400/450	20,8	5,17	50	98,9	0,079	27,6	0,8894	889,4	mandji400+	264	76	75	98,9
mandji450+	410	110	75	98,9	0,921	15,7	0,9613	961,3					
basra150/175	2,85	1,95	-34,4	-17,8	0,459	51,9	0,7715	771,5	basra150/205	3,78	2,42	-34,4	-17,8
basra175/205	4,85	2,91	-34,4	-17,8	0,541	48,8	0,7848	784,8					
kirkk225/300	2,56	2,06	37,8	50	0,721	39,3	0,8285	828,5	kirkk225/330	3,06	2,4	37,8	50
kirkk300/330	5,27	3,9	37,8	50	0,279	34,5	0,8524	852,4					
Kwait375/520	2,32	1,35	21,1	54,4	0,46	43,3	0,8095	809,5	Kwait375/680	4,27	2,14	21,1	54,4
Kwait520/680	5,03	3,44	37,8	54,4	0,54	37,8	0,9698	969,8					
Kwait680/800	17,06	9,66	37,8	54,4	0,2	26,2	0,8973	897,3	Kwait680+	651	250	50	65
Kwait800+	2300	989	54,4	65,6	0,8	11,7	0,9881	988,1					

Tabela 3.12 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de avaliações de petróleos de Beg-Amin (1988)

Mistura	$B_{M\ calc}$	$B_{M\ exp}$	Desvio % Absoluto	$A_{M\ calc}$	$A_{M\ exp}$	Desvio % Absoluto
iran225/330	3,8322	3,8037	0,7	9,3473	9,2531	1,0
iran250/330	3,8708	3,9143	1,1	9,4667	9,5748	1,1
iran300/370	4,0146	4,0126	0,1	9,9658	9,9623	0,0
iran330/530	4,0127	4,0293	0,4	10,2142	10,2548	0,4
iran330/550	3,9916	4,0319	1,0	10,1789	10,2832	1,0
iran300+	3,5364	3,5032	0,9	9,2537	9,1681	0,9
iran330+	3,5229	3,4973	0,7	9,2689	9,2043	0,7
iran510+	3,6221	3,5763	1,3	9,8062	9,6878	1,2
iran530+	3,6501	3,6067	1,2	9,9084	9,7971	1,1
mandji400+	3,7158	3,7817	1,7	9,8312	9,9965	1,7
basra150/205	4,1166	4,1068	0,2	9,6012	9,5795	0,2
kirkk225/330	3,9857	4,0919	2,6	9,6966	9,9597	2,6
Kwait375/680	3,9684	4,0026	0,9	9,6495	9,7241	0,8
Kwait680+	3,5348	3,5155	0,6	9,3215	9,2711	0,5
Desvio % Médio Absoluto			1,0	Desvio % Médio Absoluto		0,0
Desvio % Mínimo Absoluto			0,1	Desvio % Mínimo Absoluto		0,0
Desvio % Máximo Absoluto			2,6	Desvio % Máximo Absoluto		2,6

Tabela 3.13 Dados de frações de petróleos de refinarias

Componentes	Viscosi-dade mm^2/s @T1	Viscosi-dade mm^2/s @T2	T1 ^oC	T2 ^oC	Fração em volume	API	Densi-15,6 ^oC	Fração em massa	Mistura	Viscosi-dade mm^2/s @T1	Viscosi-dade mm^2/s @T2	T1 ^oC	T2 ^oC
dieselrm70	10,8	6,6	20,0	37,8	0,7	861,2	0,9	0,6	1	8,1	5,2	20,0	37,8
lcorm30	5,3	3,5	20,0	37,8	0,3	958,0	1,0	0,4					
dieselrm50	10,8	6,6	20,0	37,8	0,5	861,2	0,9	0,5	2	48,0	24,0	20,0	37,8
lcorm30	420,0	131,0	20,0	37,8	0,5	917,0	0,9	0,5					
dieselrpl30	3,9	3,1	37,8	50,0	0,3	846,3	0,8	0,3	4	3,3	2,6	37,8	50,0
olrrpl70	3,2	2,5	37,8	50,0	0,7	963,2	1,0	0,7					
dieselrpl50	3,9	3,1	37,8	50,0	0,5	846,3	0,8	0,5	5	3,2	2,6	37,7	50,0
gortrpl50	2,6	2,2	37,8	50,0	0,5	866,5	0,9	0,5					
dieselrpl50	3,9	3,1	37,8	50,0	0,5	846,3	0,8	0,4	6	163,5	74,8	50,0	65,0
rvarpl50	404,0	192,0	135,0	149,0	0,5	1040,4	1,0	0,6					
dieselrpl50	3,9	3,1	37,8	50,0	0,5	846,3	0,8	0,5	7	172,8	79,5	50,0	65,0
rvprpl50	622,0	287,0	135,0	149,0	0,5	1010,7	1,0	0,5					
dieselrg30	4,5	3,0	20,0	37,8	0,3	848,8	0,8	0,3	8	4,8	3,1	20,0	37,8
lcorg70	3,2	1,9	37,8	65,0	0,7	944,0	0,9	0,7					
dprpbc50	4,1	3,2	37,8	50,0	0,5	858,6	0,9	0,5	9	6,9	4,9	37,8	50,0
goluvrpbc50	13,2	8,6	37,8	50,0	0,5	924,8	0,9	0,5					
dprd70	19,0	12,0	37,8	50,0	0,7	905,9	0,9	0,7	10	19,0	11,9	37,8	50,0
ocrd30	21,3	13,0	37,8	50,0	0,3	978,6	1,0	0,3					
dprd30	19,0	12,0	37,8	50,0	0,3	905,9	0,9	0,3	11	20,2	12,5	37,8	50,0
ocrd70	21,3	13,0	37,8	50,0	0,7	978,6	1,0	0,7					
ocrd50	21,3	13,0	37,8	50,0	0,5	978,6	1,0	0,5	12	81,6	41,0	37,8	50,0
eard50	562,0	216,3	37,8	50,0	0,5	1002,8	1,0	0,5					
dprd50	19,0	12,0	37,8	50,0	0,5	905,9	0,9	0,5	13	590,0	227,1	50,0	65,0
rasfrd50	840,0	145,0	135,0	176,7	0,5	1059,9	1,1	0,5					

Tabela 3.14 Aditividade dos parâmetros *A* e *B* para os dados de refinarias

Mistura	Bm_{calc}	Bm_e	Desvio % Absoluto	Am_{calc}	Am_e	Desvio % Absoluto
1	3,4461	3,6019	4,3	8,8581	8,4771	4,5
2	3,2575	3,5591	8,5	9,0090	8,2638	9,0
3	3,8814	3,9152	0,9	9,5446	9,4549	0,9
4	3,3743	3,2217	4,7	7,7982	8,1823	4,7
5	3,6419	3,7162	2,0	9,6676	9,4843	1,9
6	3,5729	3,6470	2,0	9,4961	9,3160	1,9
7	4,1475	4,1319	0,4	10,0664	10,1016	0,3
8	4,1020	4,0571	1,1	10,0639	10,1686	1,0
9	4,2280	4,1838	1,1	10,5458	10,6508	1,0
10	4,3094	4,2668	1,0	10,7591	10,8628	1,0
11	4,3586	4,2809	1,8	10,9566	11,1469	1,7
12	3,5642	3,5686	0,1	9,3956	9,3866	0,1
Desvio % Médio Absoluto			2,3	Desvio % Médio Absoluto		2,1
Desvio % Mínimo Absoluto			0,1	Desvio % Mínimo Absoluto		0,1
Desvio % Máximo Absoluto			8,5	Desvio % Máximo Absoluto		9,0

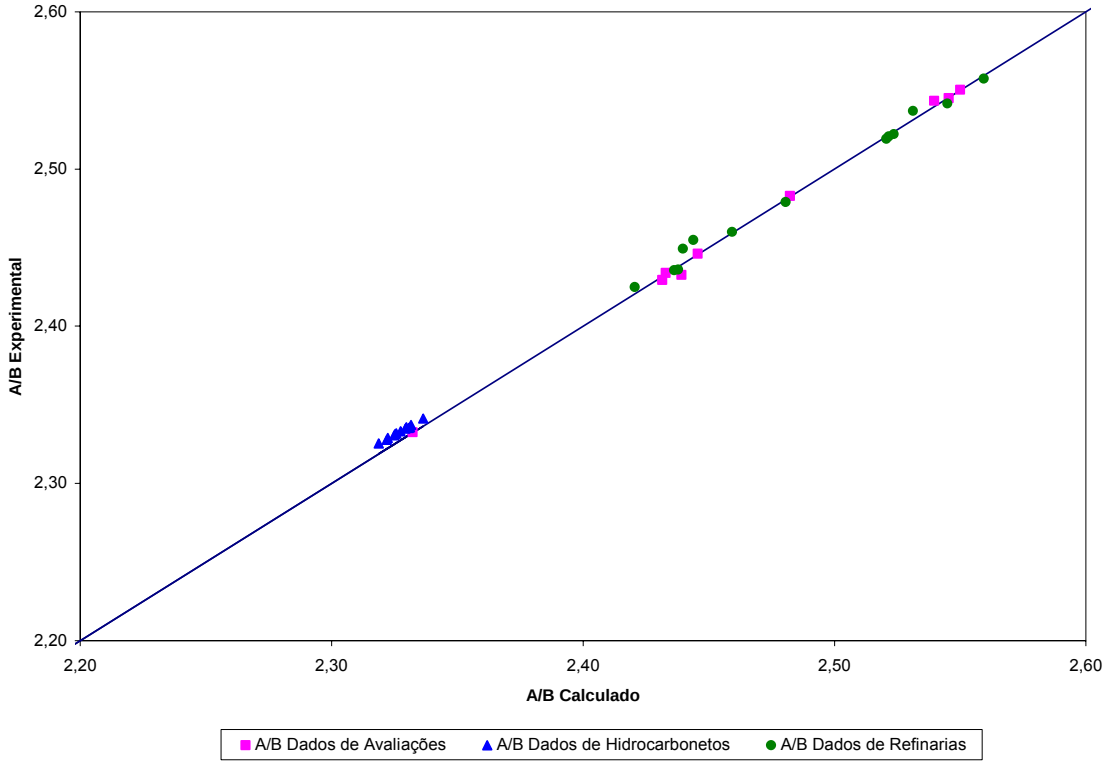


Figura 3.38 Aditividade para a relação A/B de hidrocarbonetos, de frações de avaliações de petróleos e de frações de refinarias

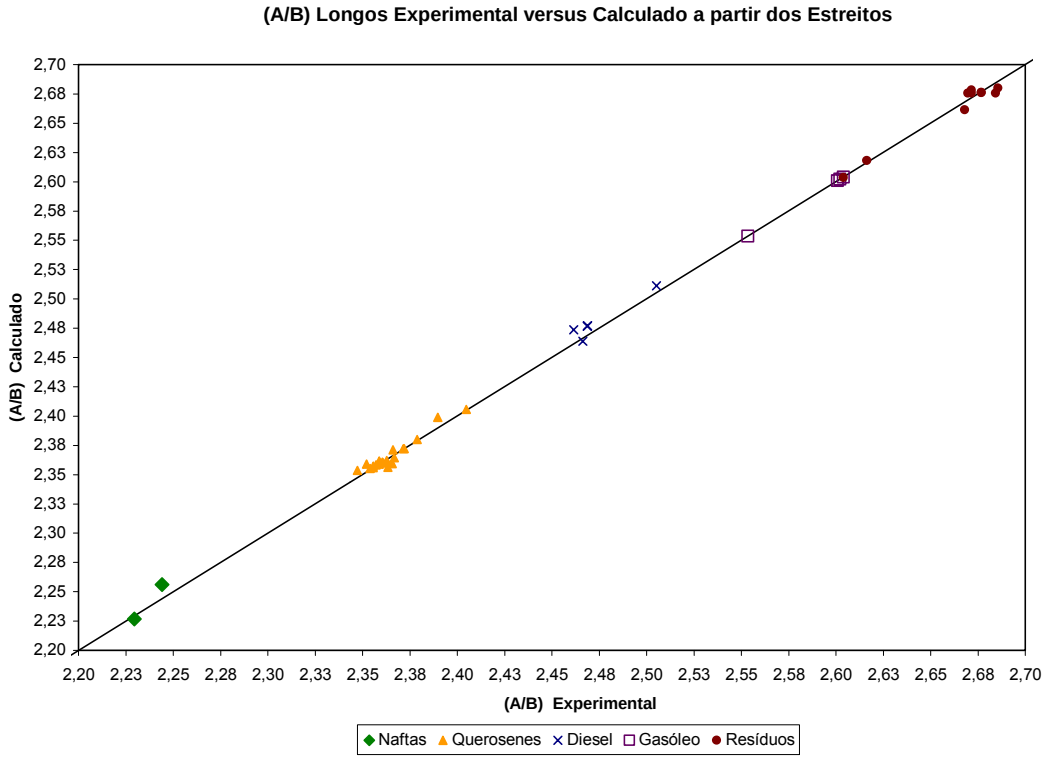


Figura 3.39 Aditividade para a relação A/B de frações de avaliações de petróleos para dados não publicados

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO PELOS PARÂMETROS *A* E *B* DA EQUAÇÃO WALTHER-ASTM

A necessidade de resolver problemas termodinâmicos encontrados nas operações de produção e refino de petróleo e de seus derivados levou, desde o início da indústria do petróleo, diversos pesquisadores a desenvolverem correlações para determinar grandezas que permitissem a resolução desses problemas pela aplicação de equações de estado e do princípio dos estados correspondentes. Para estes cálculos são necessárias, entre outras propriedades, as coordenadas críticas e pseudo-críticas, a massa molar e o fator acêntrico. Watson e Smith (1937) provavelmente foram os pioneiros a desenvolverem correlações para cálculo de algumas destas grandezas, como citam Daubert (1982), Twu(1984) e Riazi (2005). Ao longo do tempo, correlações foram propostas em artigos e em diversas teses de doutorado por Huang (1977), Riazi (1979), Daubert (1982), Twu(1984), Al-Besharah (1989), Albahri (1994). Contudo, estes modelos sempre usaram como variáveis independentes a densidade e a temperatura de ebulição. Praticamente todos estes modelos são empíricos, baseados em propriedades que apresentam correlação com a natureza química dos hidrocarbonetos, porém, sem nenhuma explicação teórica. A aplicação destes modelos aos casos em que não se dispõem de dados de temperatura de ebulição se torna inviável. Desta forma, é importante se dispor de outras correlações que dependam de outras propriedades, como a viscosidade e a densidade, para o cálculo destas propriedades.

Neste trabalho, foram desenvolvidos modelos usando os parâmetros da equação de Walther-ASTM, combinados com outras propriedades, para cálculo da temperatura e pressão críticas e massa molar de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e alquil-naftênicos, aromáticos e alquil-aromáticos, separadamente e em conjunto, as quais estão apresentadas a seguir. As equações obtidas para o cálculo das coordenadas críticas e massa molar para o conjunto de todos os hidrocarbonetos podem ser aplicadas a frações de petróleo para a caracterização dessas frações. Para o desenvolvimento destes modelos foram utilizadas duas, três e quatro variáveis (x). As variáveis usadas neste trabalho foram os parâmetro (A) e (B), a densidade e a temperatura de ebulição.

Nesta pesquisa foram testadas 291 correlações para estimativa da temperatura crítica, pressão crítica e massa molar, com duas, três e quatro variáveis, com as seguintes formas, usando dados do DIPPR apresentados nas Tabelas 3.6 a 3.8.

$$y = a + b\,x_1 + c\,x_2 + d\,x_3 + e\,x_4 \tag{3.64}$$

$$\ln(y) = a + b\,x_1 + c\,x_2 + d\,x_3 + e\,x_4 \tag{3.65}$$

$$\ln(y) = a + b\,\ln(x_1) + c\,\ln(x_2) + d\,\ln(x_3) + e\,\ln(x_4) \tag{3.66}$$

Além da tradicional forma logarítmica mostrada na Equação 3.66, usando duas variáveis, foi também avaliada a forma abaixo, com duas variáveis e seis parâmetros, proposta por Riazi (2005):

$$\ln(y) = a + bx_1 + c\,x_2 + d\,x_1\,x_2 + e\,\ln(x_1) + f\,\ln(x_2) \tag{3.67}$$

Estes modelos foram desenvolvidos para as seguintes substâncias puras:

- hidrocarbonetos parafínicos;
- hidrocarbonetos alquil-ciclopentanos;
- hidrocarbonetos alquil-ciclohexanos;
- hidrocarbonetos alquil-benzenos;
- hidrocarbonetos alquil-naftalenos;
- conjunto dos hidrocarbonetos parafínicos, alquil-ciclopentanos, alquilciclo-hexanos, alquil-benzenos, alquil-naftalenos.

3.7.1 Temperatura Crítica

Entre as 94 correlações testadas utilizando como variáveis os parâmetros *A* e *B*, a densidade, a temperatura de ebulição para cálculo da temperatura crítica entre 450 e 900 K e massa molar entre 72 e 500 kg/kmol, as que forneceram os melhores resultados foram as seguintes:

- **Hidrocarbonetos parafínicos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$T_C = 879{,}8940 + 287{,}0210\,A - 737{,}4350\,B \tag{3.68}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$T_C = 791{,}0930 + 273{,}4860\,A - 703{,}2810\,B + 108{,}4420\,d_{15{,}6/15{,}6} \tag{3.69}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 941{,}8330 + 273{,}6430\,A - 718{,}7400\,B - 8{,}2100\,T_{eb} \tag{3.70}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 1059{,}5030 + 282{,}0290\,A - 746{,}2030\,B - 112{,}0400\,d_{15{,}6/15{,}6} - 11{,}6450\,T_{eb} \tag{3.71}$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftênicos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$T_C = 900{,}2436 + 285{,}0683\,A - 737{,}0459\,B \tag{3.72}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$T_C = 332{,}1340 + 235{,}8410\,A - 619{,}6290\,B + 705{,}7710\,d_{15{,}6/15{,}6} \tag{3.73}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 453{,}1500 + 102{,}5550\,A - 257{,}1870\,B - 0{,}5580\,T_{eb} \tag{3.74}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$T_C = -350{,}355 + 14{,}3450\,A - 41{,}0310\,B + 926{,}4030\,d_{15{,}6/15{,}6} + 0{,}6300\,T_{eb} \tag{3.75}$$

- **Hidrocarbonetos alquil-benzenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$T_C = 875{,}6350 + 253{,}5590\,A - 646{,}1800\,B \tag{3.76}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$T_C = 1894{,}8300 + 230{,}1800\ A - 596{,}1600\ B + 1156{,}2600\ d_{15,6/15,6} \quad (3.77)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 323{,}4279 + 41{,}6366\ A - 93{,}1970\ B - 0{,}7049\ T_{eb} \quad (3.78)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$T_C = -405{,}6420 + 46{,}6380\ A - 106{,}9520\ B - 74{,}0580\ d_{15,6/15,6} + 0{,}6830\ T_{eb} \quad (3.79)$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$T_C = 976{,}6940 + 221{,}0370\ A - 581{,}9100\ B \quad (3.80)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$T_C = 1880{,}9650 - 46{,}8040\ A + 61{,}3470\ B - 861{,}2350\ d_{15,6/15,6} \quad (3.81)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 350{,}9840 - 92{,}1564\ A + 215{,}4639\ B - 0{,}8713\ T_{eb} \quad (3.82)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$T_C = -3{,}0718 - 75{,}9060\ A + 184{,}4701\ B + 231{,}2716\ d_{15,6/15,6} + 1{,}0262\ T_{eb} \quad (3.83)$$

- **Conjunto dos hidrocarbonetos parafínicos, alquil-ciclopentanos, alquil-ciclohexanos, alquil-benzenos, alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$T_C = 731{,}9680 + 291{,}9520\ A - 704{,}9980\ B \quad (3.84)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$T_C = 2{,}76585 + 0{,}16018\ A - 0{,}40973\ B + 0{,}21825\ d_{15,6/15,6} \quad (3.85)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 104{,}0061 + 38{,}7500\ A - 41{,}6097\ B + 0{,}7831\ T_{eb} \tag{3.86}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$T_C = 196{,}7930 + 90{,}2050\ A - 221{,}0510\ B + 309{,}5340\ d_{15,6/15,6} + 0{,}5240\ T_{eb} \tag{3.87}$$

Nestas equações têm-se as seguintes representações:

T_C: temperatura crítica em kelvin;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15,6/15,6}$: densidade 15,6/15,6 ^{o}C;

$A; B$: parâmetros da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura.

Os resultados obtidos para estas correlações foram comparados com os principais modelos propostos na literatura quanto ao grau de correlação, desvios médio, mínimo e máximo. Os modelos existentes na literatura que foram comparados no caso da temperatura crítica foram os seguintes:

- **Hidrocarbonetos parafínicos - API(2005):**

$$T_C = \frac{1}{1{,}8}\, 10^{[1{,}47115 + 0{,}4364\ \log(d_{15,6/15,6}) + 0{,}56224\ \log(T_{eb})]} \tag{3.88}$$

- **Hidrocarbonetos naftênicos - API(2005):**

$$T_C = \frac{1}{1{,}8}\, 10^{[0{,}70612 - 0{,}07165\ \log(d_{15,6/15,6}) + 0{,}81196\ \log(T_{eb})]} \tag{3.89}$$

- **Hidrocarbonetos aromáticos - API(2005):**

$$T_C = \frac{1}{1{,}8}\, 10^{[1{,}14144 - 0{,}22732\ \log(d_{15,6/15,6}) + 0{,}66929\ \log(T_{eb})]} \tag{3.90}$$

Winn(1957):

$$T_C = \frac{1}{1{,}8} \exp\left[4{,}2009\,(T_{eb})^{0{,}08615}\,(d_{15{,}6/15{,}6})^{0{,}04614}\right] \tag{3.91}$$

Roess(1936):

$$T_C = 358{,}811 + 0{,}925944\; d_{15{,}6/15{,}6}\;(1{,}8\,T_{eb} - 359{,}7) - 0{,}395\times10^{-3}\times(d_{15{,}6/15{,}6}\;(1{,}8\,T_{eb} - 359{,}7))^2 \tag{3.92}$$

API - Riazi-Daubert (1985):

$$T_C = 9{,}5233\exp\left[-9{,}314\times10^{-4}\;T_{eb} - 0{,}544442\;d_{15{,}6/15{,}6} + 6{,}4791\times10^{-4}\;T_{eb}\;d_{15{,}6/15{,}6}\right] T_{eb}^{\;0{,}81067}\,(d_{15{,}6/15{,}6})^{0{,}53691} \tag{3.93}$$

Riazi (2005):

$$T_C = 35{,}9413\exp\left[-6{,}9\times10^{-4}\;T_{eb} - 1{,}4442\;d_{15{,}6/15{,}6} + 4{,}91\times10^{-4}\;T_{eb}\;d_{15{,}6/15{,}6}\right] T_{eb}^{\;0{,}7293}\,(d_{15{,}6/15{,}6})^{1{,}2771} \tag{3.94}$$

Lee-Kesler (1976):

$$T_C = 189{,}8 + 450{,}6\;d_{15{,}6/15{,}6} + (0{,}4244 + 0{,}1174\;d_{15{,}6/15{,}6})\;(T_{eb}) + 0{,}1441 - 1{,}0069\;d_{15{,}6/15{,}6})\;10^5\,/\,(T_{eb}) \tag{3.95}$$

Twu (1984):

$$T_C = T_C^0\,[(1+2f_T)/(1-2f_T)]^2 \tag{3.96}$$

$$T_C^0 = T_{eb}\;(0{,}533272 + 0{,}34383\times10^{-3}\,T_{eb} + 2{,}52617\times10^{-7}\;T_{eb}^2 - 1{,}658481\times10^{-10}\,T_{eb}^3 + 4{,}60773\times10^{24}\,T_{eb}^{-13})^{-1} \tag{3.97}$$

$$f_T = (\Delta d_{15{,}6/15{,}6})_T\;[\frac{-0{,}27016}{T_{eb}^{1/2}} + (0{,}0398285 - \frac{0{,}706691}{T_{eb}^{1/2}})\,(\Delta d_{15{,}6/15{,}6})_T\,] \tag{3.98}$$

$$(\Delta d_{15{,}6/15{,}6})_T = e^{[5\,(d^0_{15{,}6/15{,}6} - d_{15{,}6/15{,}6})]} - 1 \tag{3.99}$$

$$d^0_{15{,}6/15{,}6} = 0{,}843593 - 0{,}128624\;\alpha - 3{,}36159\;\alpha^3 - 13749{,}5\;\alpha^{12} \tag{3.100}$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_{eb}}{T_C^0} \tag{3.101}$$

Nestas equações têm-se as seguintes representações:

T_C: temperatura crítica em kelvin;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15{,}6/15{,}6}$: densidade 15,6/15,6 ^{o}C.

Os resultados da aplicação destas correlações para o cálculo de temperatura crítica de hidrocarbonetos, cujos dados foram obtidos no DIPPR®, estão apresentados nas Tabelas 3.15 a 3.19. Pela análise dos resultados, verifica-se que é possível utilizar os parâmetros da equação Walther-ASTM de viscosidade com a temperatura isoladamente ou combinados com a densidade e/ou a temperatura de ebulição para a previsão de temperaturas críticas de hidrocarbonetos. Os valores dos desvios mínimos, máximos e médios e do coeficiente de correlação R^2 mostram uma boa confiabilidade, a qual é superior ou pelo menos igual, às existentes na literatura para o cálculo da temperatura crítica, inclusive para hidrocarbonetos alquil-naftalenos.

Tabela 3.15 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos parafínicos

DESVIO %	Eq. (3.68)	Eq. (3.69)	Eq. (3.70)	Eq. (3.71)	Eq. (3.88) API
MINIMO	0,03	0,06	0,11	0,08	0,02
MÁXIMO	2,28	1,76	1,77	2,02	1,96
MÉDIO	0,79	0,80	0,71	0,68	0,40
R^2	0,9973	0,9974	0,9978	0,9979	0,9942

Tabela 3.16 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-naftênicos

DESVIO %	Eq. (3.72)	Eq. (3.73)	Eq. (3.74)	Eq. (3.75)	Eq. (3.89) API
MINIMO	0,01	0,08	0,02	0,01	0,51
MÁXIMO	3,18	3,03	2,49	1,07	10,37
MÉDIO	0,83	0,79	0,51	0,28	5,44
R^2	0,9912	0,9924	0,9954	0,9980	0,9952

Tabela 3.17 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-aromáticos

DESVIO %	Eq. (3.76)	Eq. (3.77)	Eq. (3.78)	Eq. (3.79)	Eq. (3.90) API
MINIMO	1,16	0,09	0,01	0,02	1,48
MÁXIMO	0,53	1,09	0,44	0,43	9,23
MÉDIO	1,00	0,37	0,16	0,16	5,96
R^2	0,9964	0,9980	0,9996	0,9996	0,9994

Tabela 3.18 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica de hidrocarbonetos alquil-naftalenos

DESVIO %	Eq. (3.80)	Eq. (3.81)	Eq. (3.82)	Eq. (3.83)
MINIMO	0,09	0,05	0,06	0,01
MÁXIMO	1,07	0,71	0,22	0,18
MÉDIO	0,54	0,34	0,12	0,11
R^2	0,9705	0,9902	0,9987	0,9990

Tabela 3.19 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para temperatura crítica do conjunto de tipos de hidrocarbonetos

DESVIO %	Eq. (3.84)	Eq. (3.85)	Eq. (3.86)	Eq. (3.87)	Eq. (3.91) Winn	Eq. (3.92) Roess	Eq. (3.93) Riazi-Daubert	Eq. (3.94) Riazi (2005)	Eq. (3.95) Lee-Kesler	Eq. (3.96) Twu
MÉDIO	2,12	0,86	1,55	0,47	1,04	0,68	0,57	0,88	16,13	2,65
MÍNIMO	0,03	0	0,02	0	0	0,01	0,01	0,01	8,41	0,02
MÁXIMO	7,78	4,47	4,93	1,94	3,8	3,12	2,46	5,31	34,23	11,28
R^2	0,9611	0,9937	0,9786	0,9975	0,9934	0,9949	0,9974	0,9390	0,9688	0,9550

As correlações desenvolvidas também foram aplicadas para frações de petróleo, btendo-se resultados consistentes com os obtidos pelas correlações existentes na literatura como pode ser verificado pela Figura 3.40.

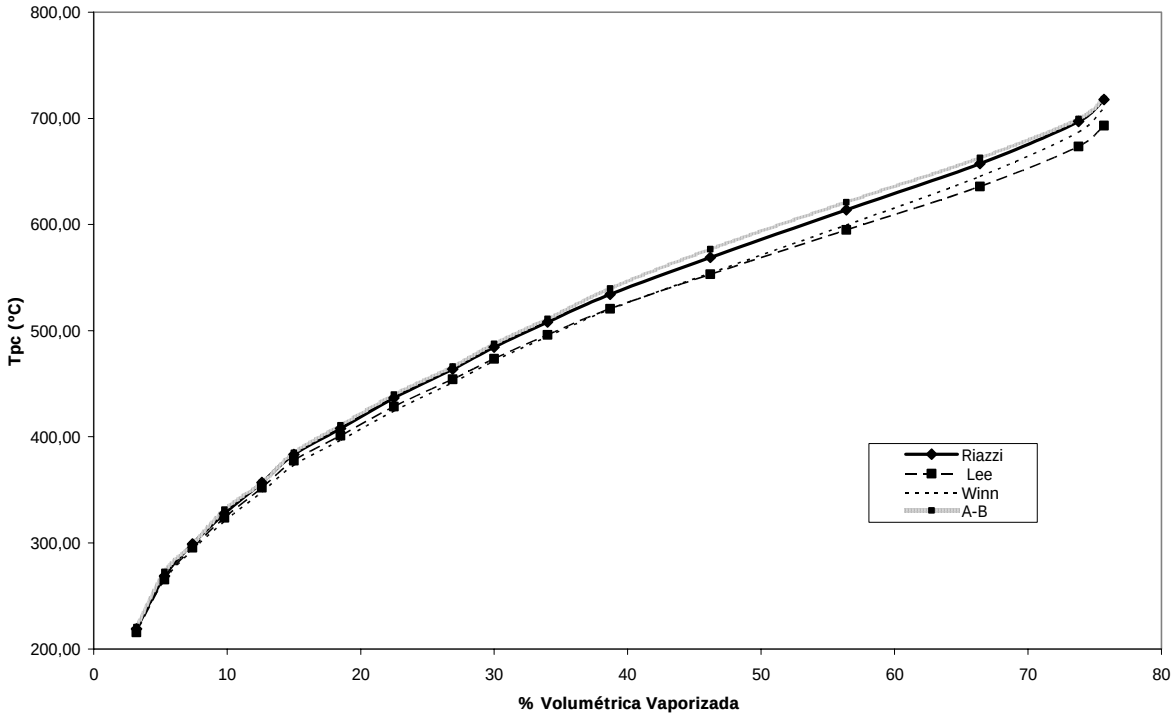


Figura 3.40 Cálculo da temperatura crítca para frações estreitas do petróleo 769

3.7.2 Pressão Crítica

Entre as 99 correlações testadas utilizando como variáveis, os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição, as que forneceram os melhores resultados para cálculo da pressão crítica, foram as seguintes entre 680 x 10^3 e 4 100 x 10^3 Pa e massa molar entre 72 e 500 kg/kmol:

- **Hidrocarbonetos parafínicos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(P_C) = 13{,}1224 - 1{,}1791\ A + 3{,}1332\ B \tag{3.102}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(P_C) = 11{,}3015 - 1{,}4777\ A + 3{,}8399\ B + 2{,}4237\ d_{15{,}6/15{,}6} \quad (3.103)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 26{,}9429 + 2{,}5392\ \ln(A) - 2{,}4368\ \ln(B) - 2{,}4006\ \ln(T_{eb}) \quad (3.104)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 34{,}3633 - 0{,}8459\ \ln(A) + 0{,}8550\ \ln(B) + 4{,}8066\ \ln(d_{15{,}6/15{,}6}) - 2{,}8862\ \ln(T_{eb}) \quad (3.105)$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftênicos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(P_C) = 22{,}0001 - 10{,}4693\ \ln(A) + 11{,}7218\ \ln(B) \quad (3.106)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(P_C) = 22{,}4802 - 10{,}8861\ \ln(A) + 12{,}1417\ \ln(B) + 0{,}5626\ \ln(d_{15{,}6/15{,}6}) \quad (3.107)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 24{,}82160 + 2{,}2663\ \ln(A) + 2{,}8619\ \ln(B) - 1{,}4635\ \ln(T_{eb}) \quad (3.108)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 29{,}2624 - 1{,}6947\ \ln(A) + 2{,}0389\ \ln(B) + 3{,}8297\ \ln(d_{15{,}6/15{,}6}) - 2{,}0716\ \ln(T_{eb}) \quad (3.109)$$

- **Hidrocarbonetos alquil-benzenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(P_C) = 22{,}9182 - 11{,}1317\ \ln(A) + 12{,}1323\ \ln(B) \quad (3.110)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(P_C) = 22{,}7375 - 10{,}3851\ \ln(A) + 11{,}4507\ \ln(B) + 3{,}7568\ \ln(d_{15{,}6/15{,}6}) \quad (3.111)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 26{,}9244 - 2{,}2974\ \ln(A) + 2{,}7532\ \ln(B) - 1{,}7517\ \ln(T_{eb}) \quad (3.112)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 26{,}4436 - 2{,}4216\ln(A) + 2{,}9758\ln(B) + 3{,}0708\ln(d_{15,6/15,6}) - 1{,}6060\ln(T_{eb}) \quad (3.113)$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(P_C) = 34{,}9695 - 23{,}6202\ln(A) + 24{,}2902\ln(B) \quad (3.114)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(P_C) = 20{,}0993 - 7{,}6209\ln(A) + 8{,}7040\ln(B) + 4{,}7485\ln(d_{15,6/15,6}) \quad (3.115)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 36{,}8114 - 2{,}7989\ln(A) + 3{,}0075\ln(B) - 3{,}1282\ln(T_{eb}) \quad (3.116)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 39{,}6595 - 2{,}9238\ln(A) + 3{,}0003\ln(B) - 0{,}8337\ln(d_{15,6/15,6}) - 3{,}5315\ln(T_{eb}) \quad (3.117)$$

- **Conjunto dos hidrocarbonetos parafínicos, alquil-ciclopentanos, alquil-ciclohexanos, alquil-benzenos, alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(P_C) = 22{,}7383 - 1{,}0770\,A + 6{,}1654\,B - 0{,}1930\,A\,B - 13{,}4818\ln(A) - 3{,}7562\ln(B) \quad (3.118)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(P_C) = 23{,}2372 - 11{,}6554\ln(A) + 13{,}0150\ln(B) + 1{,}8992\ln(d_{15,6/15,6}) \quad (3.119)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 11{,}2037 - 0{,}5484\,A + 1{,}9242\,B + \frac{510{,}1272}{T_{eb}} \quad (3.120)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(P_C) = 28{,}7605 + 0{,}7158\ln(A) - 0{,}2796\ln(B) + 2{,}3129\ln(d_{15,6/15,6}) - 2{,}4027\ln(T_{eb}) \quad (3.121)$$

Nestas equações têm-se as seguintes representações:

P_C: pressão crítica em pascal;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15,6/15,6}$: densidade 15,6/15,6 °C;

$A; B$: parâmetros da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura.

Os modelos que foram comparados para pressão crítica foram os seguintes:

Winn(1957):

$$P_C = 6{,}1483 \quad T_{eb}^{-2{,}3177} \left(d_{15,6/15,6}\right)^{2{,}4853} \tag{3.122}$$

API - Riazi-Daubert (1985):

$$P_c = 3{,}1958 \times 10^{10} \left(e^{-8{,}505 \times 10^{-3} T_{eb} - 4{,}8014\, d_{15,6/15,6} + 5{,}749 \times 10^{-3} T_{eb}\, d_{15,6/15,6}}\right) T_{eb}^{-0{,}4844} \; d_{15,6/15,6}^{\;4{,}0846} \tag{3.123}$$

Riazi (2005):

$$P_c = 6{,}9575 \times 10^{5} \left(e^{-1{,}35 \times 10^{-2} T_{eb} - 0{,}3129\, d_{15,6/15,6} + 9{,}174 \times 10^{-3} T_{eb}\, d_{15,6/15,6}}\right) T_{eb}^{0{,}6791} \; d_{15,6/15,6}^{\;-0{,}6807} \tag{3.124}$$

Lee-Kesler (1976):

$$\ln(P_C) = 10^5 \times [5{,}689 - \frac{0{,}0566}{d_{15,6/15,6}} - \left(0{,}43639 + \frac{4{,}1216}{d_{15,6/15,6}} + \frac{0{,}21343}{\left(d_{15,6/15,6}\right)^2}\right) \times 10^{-3} T_{eb} + \tag{3.125}$$

$$+ \left(0{,}47579 + \frac{1{,}182}{d_{15,6/15,6}} + \frac{0{,}15302}{\left(d_{15,6/15,6}\right)^2}\right) \times 10^{-6} T_{eb}^2 - \left(2{,}4505 + \frac{9{,}9099}{\left(d_{15,6/15,6}\right)^2}\right) \times 10^{-10} T_{eb}^3$$

Twu (1984):

$$P_C = P_C^0 \left(\frac{T_C}{T_C^0}\right)\left(\frac{V_C^0}{V_C}\right)[(1+2f_P)/(1-2f_P)]^2 \tag{3.126}$$

$$P_C^0 = (1{,}00661 + 0{,}31412\,\alpha^{1/2} + 9{,}16106\,\alpha + 9{,}5041\,\alpha^2 + 27{,}35886\,\alpha^4)^2 \tag{3.127}$$

$$V_C = V_C^0 \; [(1+2f_V)/(1-2f_V)]^2 \tag{3.128}$$

$$V_C^0 = (0{,}34602 + 0{,}30171\alpha + 0{,}93307\alpha^3 + 5655{,}414\alpha^{14})^{-8} \tag{3.129}$$

(3.130)

$$\alpha = 1 - \frac{T_{eb}}{T_C^0} \tag{3.131}$$

$$f_P = (\Delta d_{15,6/15,6})_P \times [(2{,}53262 - \frac{34{,}4321}{T_{eb}^{1/2}} - \frac{2{,}30193\,T_{eb}}{1000}) + (-11{,}4277 + \frac{187{,}934}{T_{eb}^{1/2}} + \frac{4{,}11963\,T_{eb}}{1000}) \times (\Delta d_{15,6/15,6})_P] \tag{3.132}$$

$$f_V = (\Delta d_{15,6/15,6})_V \times [(\frac{0{,}34776}{T_{eb}^{1/2}} + (-0{,}182421 + \frac{2{,}248896}{T_{eb}^{1/2}}) \times (\Delta d_{15,6/15,6})_V] \tag{3.133}$$

$$(\Delta d_{15,6/15,6})_P = e^{[0{,}5 \times (d^0_{15,6/15,6} - d_{15,6/15,6})]} - 1 \tag{3.134}$$

$$(\Delta d_{15,6/15,6})_V = e^{[4 \times (d^0_{15,6/15,6} - d_{15,6/15,6})]} - 1 \tag{3.135}$$

$$d^0_{15,6/15,6} = 0{,}843593 - 0{,}128624\alpha - 3{,}36159\alpha^3 - 13749{,}5\alpha^{12}$$

Nestas equações têm-se as seguintes representações:

P_C: pressão crítica em pascal;

V_C: volume crítico molar em cm^3/mol;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15,6/15,6}$: densidade 15,6/15,6 ^oC;

Os resultados da aplicação destas correlações para o cálculo de pressão crítica de hidrocarbonetos, cujos dados foram obtidos no DIPPR®, estão apresentados nas Tabelas 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 e 3.24. Os valores dos desvios mínimos, máximos e médios e do coeficiente de correlação R^2 mostram boa confiabilidade, em nível melhor que as existentes na literatura para o cálculo da pressão crítica, e podem ser aplicadas inclusive para hidrocarbonetos alquil-naftalenos.

Tabela 3.20 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos parafínicos

Desvio %	Eq. (3.102)	Eq. (3.103)	Eq. (3.104)	Eq. (3.105)
MINIMO	0,06	0,27	0,01	0,05
MÁXIMO	10,18	8,56	5,08	3,94
MÉDIO	3,01	3,16	1,79	0,88
R2	0,9913	0,9914	0,9969	0,9991

Tabela 3.21 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-naftênicos

Desvio %	Eq. (3.106)	Eq. (3.107)	Eq. (3.108)	Eq. (3.109)
MINIMO	0,02	0,03	0,16	0,02
MÁXIMO	10,12	10,10	8,40	3,76
MÉDIO	2,53	2,48	1,73	1,07
R2	0,9887	0,9887	0,9951	0,9985

Tabela 3.22 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-aromáticos

Desvio %	Eq. (3.110)	Eq. (3.111)	Eq. (3.112)	Eq. (3.113)
MINIMO	0,19	0,00	0,01	0,10
MÁXIMO	4,21	5,03	2,39	1,34
MÉDIO	1,56	1,18	0,87	0,65
R2	0,9975	0,9983	0,9991	0,9996

Tabela 3.23 Resultados das correlações propostas para pressão crítica de hidrocarbonetos alquil-naftalenos

Desvio %	Eq. (3.114)	Eq. (3.115)	Eq. (3.116)	Eq. (3.117)
MINIMO	0,13	0,06	0,15	0,23
MÁXIMO	5,33	3,76	1,36	1,16
MÉDIO	2,47	1,34	0,70	0,69
R2	0,9881	0,9959	0,9992	0,9992

Tabela 3.24 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para pressão crítica do conjunto de tipos de hidrocarbonetos

Desvio %	Eq. (3.118)	Eq. (3.119)	Eq. (3.120)	Eq. (3.121)	Winn Eq. (3.122)	API - Riazi-Daubert Eq. (3.123)	Riazi Eq. (3.124)	Lee-Kesler Eq. (3.125)	Twu Eq. (3.126)
Mínimo	0,10	0,15	0,10	0,10	0,06	0,01	0,09	0,39	0,38
Máximo	17,08	19,63	6,23	10,77	12,67	13,52	17,17	23,02	12,26
Médio	4,5	5,71	2,58	2,54	4,00	6,57	6,22	7,08	4,08
R^2	0,9382	0,9856	0,9945	0,9947	0,9836	0,9936	0,9808	0,9944	0,9944

Tal como para temperatura crítica, as correlações desenvolvidas foram aplicadas para frações de petróleo obtendo-se resultados consistentes com os obtidos pelas correlações existentes na literatura como pode ser verificado pela Figura 3.41.

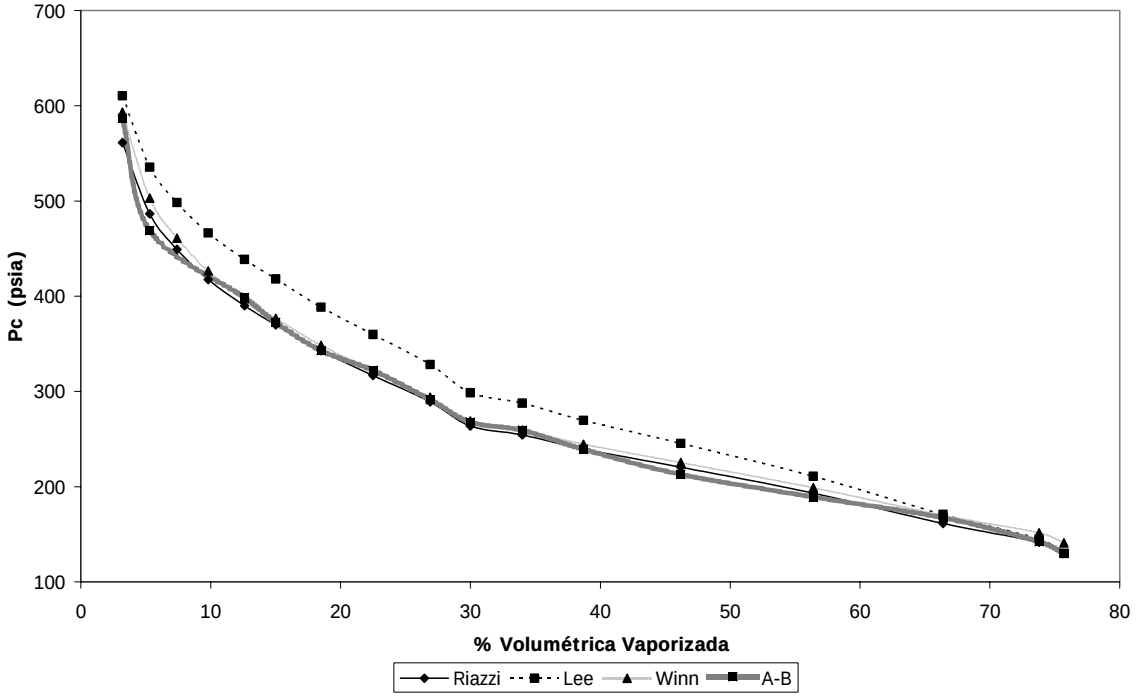


Figura 3.41 Cálculo da pressão crítica para frações estreitas do petróleo 769

3.7.3 Massa Molar

Para cáculo da massa molar entre 72 e 500, entre as 98 correlações desenvolvidas neste trabalho, as que forneceram os melhores resultados foram as seguintes:

- **Hidrocarbonetos parafínicos:**

  - Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(M) = 6,4164 + 1,3910\ A - 3,6345\ B \tag{3.136}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(M) = 5,6164 + 1,2601\ A - 3,3252\ B + 1,0682\ d_{15,6/15,6} \tag{3.137}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 3,1569 + 0,1279\ A - 0,2627\ B + 0,0037\ T_{eb} \tag{3.138}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 2,3622 - 0,0021\ A + 0,0444\ B + 1,0615\ d_{15,6/15,6} + 0,0037\ T_{eb} \tag{3.139}$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftênicos:**

  - Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(M) = 6,2522 + 1,3574\ A - 3,5371\ B \tag{3.140}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(M) = 5,6334 + 1,3038\ A - 3,4093\ B + 0,7689\ d_{15,6/15,6} \tag{3.141}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 3,5086 + 0,2374\ A - 0,5923\ B + 0,0034\ T_{eb} \tag{3.142}$$

  - Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 1,8692 + 0,0608\ A - 0,1603\ B + 1,9031\ d_{15,6/15,6} + 0,0036\ T_{eb} \tag{3.143}$$

- **Hidrocarbonetos alquil-benzenos:**

  - Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(M) = 5{,}9429 + 1{,}3268\ A - 3{,}3609\ B \quad (3.144)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(M) = 11{,}7405 + 1{,}1938\ A - 3{,}0764\ B - 6{,}5773\ d_{15{,}6/15{,}6} \quad (3.145)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 2{,}7489 - 0{,}1010\ A - 0{,}1624\ B + 0{,}0041\ T_{eb} \quad (3.146)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 2{,}9959 + 0{,}1160\ A - 0{,}2037\ B - 0{,}2225\ d_{15{,}6/15{,}6} + 0{,}0040\ T_{eb} \quad (3.147)$$

- **Hidrocarbonetos alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(M) = 5{,}5753 + 1{,}7388\ A - 4{,}3431\ B \quad (3.148)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(M) = 9{,}3323 + 0{,}6260\ A - 1{,}6706\ B - 3{,}5781\ d_{15{,}6/15{,}6} \quad (3.149)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 3{,}2586 + 0{,}5792\ A - 1{,}3908\ B + 0{,}0032\ T_{eb} \quad (3.150)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 4{,}0250 + 0{,}5441\ A - 1{,}3237\ B - 0{,}5006\ d_{15{,}6/15{,}6} + 0{,}0029\ T_{eb} \quad (3.151)$$

- **Conjunto dos hidrocarbonetos parafínicos, alquil-ciclopentanos, alquil-ciclo-hexanos, alquil-benzenos, alquil-naftalenos:**

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\ln(M) = 6{,}8117 + 1{,}3372\ A - 3{,}6283\ B \quad (3.152)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\ln(M) = 6{,}9522 + 1{,}3712\ A - 3{,}6605\ B - 0{,}3932\ d_{15,6/15,6} \quad (3.153)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 4{,}5803 + 0{,}4491\ A - 1{,}2882\ B + 0{,}0027\ T_{eb} \quad (3.154)$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a temperatura de ebulição:

$$\ln(M) = 4{,}0397 + 0{,}1362\ A - 0{,}3406\ B - 0{,}9988\ d_{15,6/15,6} + 0{,}0039\ T_{eb} \quad (3.155)$$

M: massa molar, kg/kmol;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15,6/15,6}$: densidade 15,6/15,6 °C;

$A; B$: parâmetros da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura.

Os modelos que foram comparados para a massa molar foram os seguintes:

Winn(1957):

$$M = 5{,}805 \times 10^{-5} \frac{T_{eb}^{\ 2{,}3776}}{(d_{15,6/15,6})^{0{,}9371}} \quad (3.156)$$

API - Riazi-Daubert (1985) válido para 70<MM<700:

$$M = 42{,}965\ (e^{2{,}097\times 10^{-4} T_{eb} - 7{,}78712\ d_{15,6/15,6} + 2{,}08476\times 10^{-3} T_{eb}\ d_{15,6/15,6}})\ T_{eb}^{1{,}26007}\ d_{15,6/15,6}^{\ 4{,}98308} \quad (3.157)$$

Riazi (2005):

$$M = 1032{,}1\ (e^{9{,}78\times 10^{-4} T_{eb} - 9{,}53384\ d_{15,6/15,6} + 2{,}0\times 10^{-3} T_{eb}\ d_{15,6/15,6}})\ T_{eb}^{0{,}97476}\ d_{15,6/15,6}\ 6{,}51274 \quad (3.158)$$

Lee-Kesler (1976):

$$M = -12272{,}6 + 9486{,}4\, d_{15,6/15,6} + \left(8{,}3741 - \frac{5{,}9917}{d_{15,6/15,6}}\right) T_{eb} + \tag{3.159}$$

$$+ \left(1 - 0{,}77084 d_{15,6/15,6} - 0{,}02058 \left(d_{15,6/15,6}\right)^2\right) \times \left(0{,}7465 - \frac{222{,}466}{T_{eb}}\right) \times \frac{10^7}{T_{eb}}$$

$$+ \left(1 - 0{,}80882\, d_{15,6/15,6} - 0{,}02226\, \left(d_{15,6/15,6}\right)^2\right) \times \left(0{,}3228 - \frac{17{,}335}{T_{eb}}\right) \times \frac{10^{12}}{T_{eb}^{\ 3}}$$

Twu (1984):

$$\ln(M) = \ln(M^0) \times [(1 + 2 f_M)/(1 - 2 f_M)]^2 \tag{3.160}$$

$$M^0 = \frac{T_{eb}}{(5{,}8 - 0{,}0052 T_{eb})} \tag{3.161}$$

$$f_M = (\Delta d_{15,6/15,6})_M \, [\chi + (-0{,}0175691 + \frac{0{,}143979}{T_{eb}^{1/2}}) \, (\Delta d_{15,6/15,6})_M \,] \tag{3.162}$$

$$\chi = abs \; (0{,}012342 \; - \frac{0{,}244541}{T_{eb}^{\ 1/2}}) \tag{3.163}$$

$$(\Delta d_{15,6/15,6})_M = e^{[5\,(d^0_{15,6/15,6} - d_{15,6/15,6})]} - 1 \tag{3.164}$$

$$d^0_{15,6/15,6} = 0{,}843593 - 0{,}128624\,\alpha - 3{,}36159\,\alpha^3 - 13749{,}5\,\alpha^{12} \tag{3.165}$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_{eb}}{T_C^0} \tag{3.166}$$

Goossens (1996):

$$M = 0{,}01077 \; \frac{T_{eb}^{\;1{,}52869 \; + 0{,}06486 \; \ln(\frac{T_{eb}}{(1078 - T_{eb})})}}{d_{20/4}} \tag{3.167}$$

Onde:

M : massa molar;

T_{eb}: temperatura de ebulição em kelvin;

$d_{15,6/15,6}$: densidade 15,6/15,6 ^{o}C;

V_C volume crítico molar, cm^3/mol.

Os resultados da aplicação destas correlações para o cálculo da massa molar de hidrocarbonetos, cujos dados foram obtidos no DIPPR®, estão apresentados nas Tabelas 3.25, 3. 26, 3.27, 3.28 e 3.29. Os valores dos desvios mínimos, máximos e médios e do coeficiente de correlação R^2 mostraram uma ótima confiabilidade, a qual é igual ou ligeiramente superior às existentes na literatura para o cálculo da massa molar, e podem ser aplicadas quando não se dispõe da temperatura de ebulição.

Tabela 3.25 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos parafínicos

Desvio %	Eq. (3.136)	Eq. (3.137)	Eq. (3.138)	Eq. (3.139)
MINIMO	0,45	0,15	0,01	0,05
MÁXIMO	7,67	7,61	1,73	1,26
MÉDIO	3,20	3,18	0,44	0,31
R2	0,9946	0,9947	0,9998	0,9999

Tabela 3.26 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos alquil-naftênicos

Desvio %	Eq. (3.140)	Eq. (3.141)	Eq. (3.142)	Eq. (3.143)
MINIMO	0,15	0,04	0,01	0,29
MÁXIMO	10,60	10,51	3,87	2,32
MÉDIO	2,33	2,37	1,05	0,93
R2	0,9919	0,9921	0,9988	0,9993

Tabela 3.27 Resultados das correlações propostas para massa molar de hidrocarbonetos alquil-aromáticos

Desvio %	Eq. (3.144)	Eq. (3.145)	Eq. (3.146)	Eq. (3.147)
MINIMO	0,17	0,17	0,05	0,06
MÁXIMO	3,76	3,76	1,11	1,09
MÉDIO	2,21	2,21	0,36	0,37
R2	0,9956	0,9976	0,9996	0,9995

Tabela 3.28 Resultados das correlações propostas com os da literatura para massa molar de hidrocarbonetos alquil-naftalenos

Desvio %	Eq. (3.148)	Eq. (3.149)	Eq. (3.150)	Eq. (3.151)
MINIMO	0,22	0,12	0,06	0,15
MÁXIMO	4,17	2,18	0,83	0,89
MÉDIO	1,52	0,82	0,57	0,56
R2	0,9908	0,9972	0,9991	0,9991

Tabela 3.29 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para massa molar do conjunto dos diversos hidrocarbonetos

Desvio %	Eq. (3.152)	Eq. (3.153)	Eq. (3.154)	Eq. (3.155)	Winn Eq. (3.156)	API - Riazi-Daubert Eq. (3.157)	Riazi Eq. (3.158)	Lee-Kesler Eq. (3.159)	Twu Eq. (3.160)	Goossens Eq. (3.167)
Mínimo	0,22	0,16	0,21	0,03	0,50	0,64	0,42	0,02	2,92	0,01
Máximo	16,68	16,73	10,3	7,16	14,13	14,40	19,64	16,54	17,02	8,91
Médio	4,67	4,43	2,86	1,51	8,31	4,74	7,95	8,22	13,03	1,47
R^2	0,9800	0,9900	0,9942	0,9983	0,9939	0,9952	0,9960	0,9933	0,9978	0,9991

As equações propostas para massa molar foram testadas para frações de petróleo, a partir de dados publicados na tese de doutorado de Riazi (1979), obtidos de diversas fontes entre as quais o trabalho de Lenoir (1974). Para estes dados foram obtidos os seguintes resultados mostrados na Figura 3.42 e na tabela 3.30.

Como temperatura de ebulição no caso de frações de petróleo recomenda-se usar o ponto de ebulição mediano, definido pelo método de Watson (1933). Para frações na faixa do gasóleo e para resíduos recomenda-se aplicar as Equações 3.152 e 3.153. Para frações na faixa do querosene e do diesel, pode-se aplicar qualquer uma das quatro equações. Os resultados obtidos para estas correlações foram comparados com os principais modelos propostos na literatura quanto ao grau de correlação ajustados, desvios médios, mínimos e máximos.

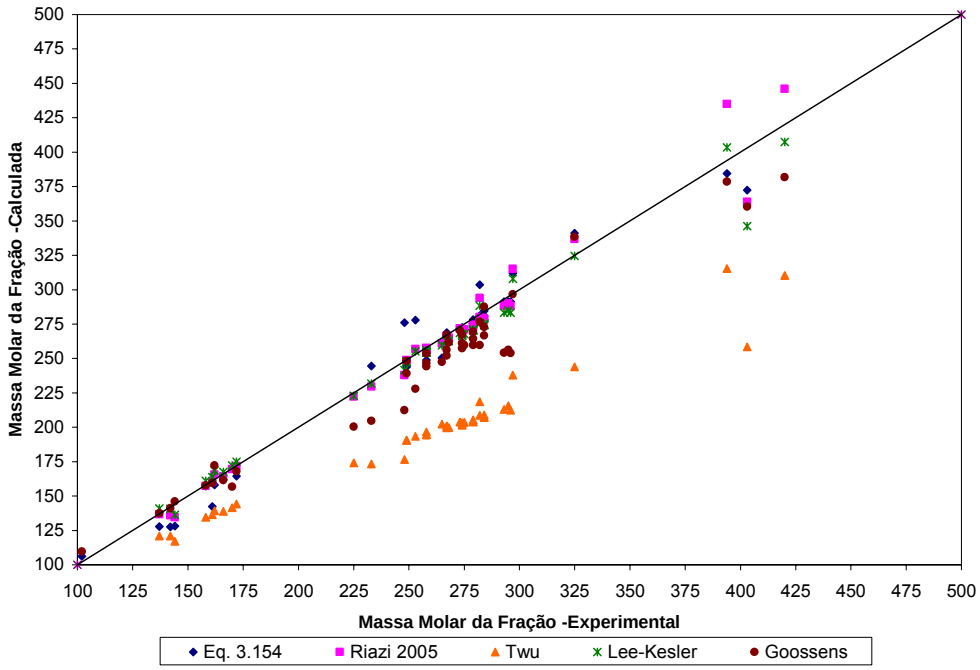


Figura 3.41 Comparação dos resultados dos vários métodos de cálculo da massa molar para frações de petróleo

Desvio %	Eq. (3.152)	Eq. (3.153)	Eq. (3.154)	Eq. (3.155)	Winn Eq. (3.156)	API - Riazi-Daubert Eq. (3.157)	Riazi Eq. (3.158)	Lee-Kesler Eq. (3.159)	Twu Eq. (3.160)	Goossens Eq. (3.167)
Mínimo	0,17	0,19	0,17	0,79	0,18	0,02	0,13	0,16	11,79	0,08
Máximo	14,65	11,70	16,66	18,15	15,41	14,45	10,41	14,12	35,91	14,36
Médio	3,98	3,41	8,20	9,57	3,17	4,30	2,23	2,59	23,84	5,24
R^2	0,9632	0,9714	0,9725	0,9730	0,9708	0,9724	0,9695	0,9751	0,9402	0,9633

3.8 CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEOS PELOS PARÂMETROS *A* E *B*

Como foi mostrado neste trabalho os parâmetros *A* e *B* da equação de Walther-ASTM de variação de viscosidade com a temperatura podem ser usados na caracterização físico-química de hidrocarbonetos, petróleos e suas frações por apresentarem as seguintes características:

- permitem classificar hidrocarbonetos, petróleos e suas frações com ótimo grau de definição as diversas classes de hidrocarbonetos e tipos de frações de petróleo;
- apresentam aditividade em base mássica;
- permitem correlacionar parâmetros como a temperatura crítica, pressão crítica e massa molar com ótimo nível de confiança.

A importância deste fato é a de dispor de ótima alternativa para aplicação em frações pesadas e resíduos, especialmente para os casos em que não se dispõe da temperatura de ebulição.

CAPÍTULO 4 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO E DE PROPRIEDADES DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO USANDO A VISCOSIDADE

É incontável o número de espécies químicas que podem estar presentes no petróleo, distribuindo-se majoritariamente entre os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, aí compreendidos os iso-parafínicos, os alquil-naftênicos, os alquil-aromáticos, os nafteno-aromáticos e os não-hidrocabonetos, em especial as resinas e os asfaltenos. Ocorrendo em pequenos teores, encontram-se os contaminantes, aí englobados os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos, considerados de forma geral como contaminantes dos derivados por seus efeitos indesejáveis. Resinas e asfaltenos não são considerados hidrocarbonetos por conterem hetero-átomos, entretanto são parcelas importantes de alguns derivados do petróleo, como o asfalto e os óleos combustíveis industriais.

Sendo o petróleo uma mistura heterogênea, suas características variam grandemente de acordo com sua composição, quanto ao teor de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que nele ocorrem, o que se reflete em propriedades físicas bastante diferentes entre si. A caracterização do petróleo e de suas frações é importante para prever o comportamento das diversas frações quanto a reatividade, afinidade e incompatibilidade, estabilidade e solubilidade. Devido à enorme diversidade e à natureza química e física dos constituintes do petróleo, é impraticável e caro se separar as frações médias, pesadas e, principalmente, as residuais em componentes individuais visando à sua identificação. Assim, a análise composicional pormenorizada só é viável para as frações mais voláteis, quais sejam os gases (C1-C2), GLP (C3-C4) e nafta (C5-C10). Para as demais frações, utilizam-se métodos analíticos que fornecem apenas os tipos de grupos estruturais presentes, os tipos de átomos de carbono ou tipos de hidrocarbonetos, ainda que com algumas limitações.

Para qualquer que seja a fração, leve ou pesada, é importante a caracterização para uso em diversas situações, desde a produção do petróleo até a utilização dos derivados. Entre essas situações, está a análise dos processos de transformação através do acompanhamento da evolução da conversão de hidrocarbonetos de um tipo em outro. Uma outra aplicação é na mistura de frações para a produção de derivados dos produtos de petróleo, para se otimizar a operação

do ponto de vista econômico e da qualidade. Também é necessário se conhecer propriedades físicas e físico-químicas que fazem parte das especificações de qualidade do produto e ligadas à composição química como o ponto de fuligem, o ponto de anilina e outras.

Os métodos analíticos de determinação da composição do petróleo e frações e de suas propriedades, além de caros, difíceis e demorados, nem sempre estão disponíveis nas refinarias, o que torna interessante o uso de métodos estimativos para tal fim.

Esses métodos utilizam propriedades básicas como temperatura de ebulição, densidade, viscosidade e índice de refração para fornecer informações sobre a caracterização química por três diferentes formas:

a) Grandezas denominadas fatores de caracterização, que fornecem um indicativo do comportamento químico predominante no petróleo ou na fração, a partir da aplicação destas grandezas a hidrocarbonetos puros. De acordo com o valor destas grandezas, associa-se a natureza química do hidrocarboneto predominante na fração de petróleo. Daí, pode-se selecionar cargas de processos de transformação, esquemas de refino e efetuar-se a análise dos processos de refino. Atualmente, estes fatores são mais utilizados em correlações para estimar propriedades ligadas à composição química tais como ponto de fuligem e ponto de anilina ou para estimar a ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos na fração.

b) O conhecimento da composição da fração de petróleo é importante nas operações de refino, podendo ser feita de duas formas diferentes:

b.1) Porcentagens de átomos de carbono que ocorrem em estruturas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos (C_P, C_N, C_A), denominado por alguns autores, como Speight (2001), de análise de grupos estruturais. Por esta análise, pode-se calcular também o número médio de anéis aromáticos e naftênicos, o que, junto com a distribuição C_P, C_N, C_A, permite propor uma molécula modelo que represente em média a fração. O método é usado para selecionar cargas e analisar a evolução de transformações químicas que ocorrem em processos de conversão.

b.2) Porcentagens dos tipos de hidrocarbonetos **P**arafínicos, **N**aftênicos e **A**romáticos - PNA - obtidas a partir de correlações, algumas das quais utilizam os fatores de caracterização. O uso deste método é na caracterização físico-química, no

cálculo das propriedades críticas pela regra de Kay (1936) de misturas, da massa molar, além dos usos citados para o método de cálculo da distribuição porcentual em C_P, C_N, C_A.

Estes métodos estimativos de caracterização fornecem informações valiosas, porém devem ser usados com cuidado (Speight, 2001). Isto porque estas informações sobre os tipos de átomos de carbono ou sobre os hidrocarbonetos que ocorrem nas frações são médias e não completas.

Nos itens a seguir, são apresentados, avaliados e discutidos os principais métodos descritos na literatura baseados nessas três formas de cálculo para caracterizar o petróleo e frações. Inicalmente, é feita uma descrição sucinta dos métodos analíticos de determinação da composição química em termos de carbono em grupos estruturais e tipos de hidrocarbonetos presentes.

4.1 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO

A composição do petróleo e suas frações tem sido estudada por vários pesquisadores como Tissot e Welthe (1980), Altgelt e Boduszynski (1994), Speight (1999), Speight (2001) e várias instituições, entre as quais o API, através de projetos específicos para tal fim, como o API 44 (1978). Estes estudos e projetos permitiram obter a Tabela 4.1 de constituintes do petróleo, segundo os tipos de hidrocarbonetos, proposta pela ASTM (1998).

Esta tabela mostra que, à medida que se tem frações mais pesadas, cresce muito a diversidade de tipos de hidrocarbonetos que podem estar presentes no petróleo, não fazendo no entanto menção a proporção em que ocorrem. Considerando-se ainda que, para cada tipo de hidrocarboneto, pode-se ter inúmeros isômeros, pode-se concluir que a prática de associar a fração do petróleo à uma única substância modelo é apenas uma forma prática de simplificar a sua caracterização. Na verdade, o que se faz é representá-la através de substâncias que, em média, tenham o mesmo comportamento químico e físico-químico.

Tabela 4.1 Tipos de hidrocarbonetos presentes nas frações do petróleo.

Número de Átomos de Carbono	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	>C20
Temperatura Normal de Ebulição	-161	-89	-42	-1	36	69	98	126	151	174	196	216	235	253	270	287	302	316	328	343	>355
n Parafínicos	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Parafínicos ramificados				I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Naftênicos					I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Di-Naftênicos								P	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Poli-Naftênicos													P	I	I	I	I	I	I	I	I
Mono-Aromáticos						I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Di-Aromáticos										I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Poli-Aromáticos														P	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Mono-Aromáticos									I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Di-Aromáticos													I	I	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Poli-Aromá-ticos																	I	I	I	I	I
Hetero-Cíclicos - inclui Resinas e Asfaltenos																I	I	I	I	I	I

I: Ocorrência em grande quantidade.

P: Ocorrência em pequena quantidade.

Fonte:*Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition, ASTM, Baltimore, 1998.*

Conhecer a composição do petróleo segundo os tipos de hidrocarbonetos e de compostos hetero-cíclicos, como os asfaltenos e resinas é importante para os engenheiros de processo, pois lhes permite, por exemplo, selecionar cargas e condições operacionais para as unidades industriais. É este tipo de informação que se busca através dos métodos analíticos de laboratório ou através de métodos de cálculos usados para este fim.

Existem diversos métodos analíticos para determinar a composição das frações de petróleo, através de formas variadas, quais sejam:

- pelas espécies químicas ou famílias de espécies químicas;

- pelas famílias de hidrocarbonetos normais parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos;
- por grupos de substâncias como os hidrocarbonetos saturados (parafínicos mais naftênicos), aromáticos, resinas e asfaltenos;
- pelos tipos de átomos de carbono que ocorrem em estruturas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos;
- pela análise elementar dada pela porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio.

Os métodos analíticos empregados variam de acordo com o tipo de fração analisada e com o tipo de informação que se deseja obter, através de diversas técnicas, cujos princípios, aplicações e informações obtidas são descritos, a seguir, somente para aqueles cujos dados foram usados nesta tese.

4.1.1 Métodos Cromatográficos

4.1.1.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa (CG) permite a separação dos constituintes da fração do petróleo de acordo com a atração relativa dos componentes por uma fase estacionária e por uma fase móvel. Na CG, uma pequena quantidade da amostra é injetada em uma região aquecida do cromatógrafo, onde é vaporizada e transportada por um fluido gasoso de alta pureza, tal como hélio ou nitrogênio. Este gás transporta a amostra vaporizada através da coluna, recheada com um sólido de elevada área superficial contendo uma fase estacionária que pode ser sólida ou líquida. No caso de a fase estacionária ser sólida, ela é o próprio recheio da coluna, do tipo adsorvente cristalino como sílica gel, alumina ou carvão ativo. Quando a fase estacionária é um líquido, o suporte sólido é inerte, composto normalmente por terras diatomáceas, e é impregnado com uma fase líquida, não volátil, caracterizada por sua polaridade, desde substâncias apolares até substâncias de elevada polaridade. Desta forma, ocorre a separação dos componentes da amostra entre a fase líquida e a fase gasosa, de acordo com sua polaridade. O grau de separação ou fracionamento da amostra obtido por esta técnica é muito grande, permitindo separar

substâncias com pequenas diferenças entre suas propriedades físicas e químicas. O componente que é mais fortemente atraído pela fase móvel é separado mais rapidamente do que aqueles que são mais fortemente atraídos pela fase estacionária. O tempo de retenção é definido como o tempo gasto por um dado componente desde o instante de sua injeção na coluna até a sua saída e conseqüente detecção. Cada componente tem um tempo de retenção que depende da sua estrutura, do tipo de fase estacionária, do tipo, comprimento e temperatura da coluna e da vazão da fase móvel. A concentração de cada um dos componentes é determinada pela área em um gráfico denominado cromatograma, correspondente ao tempo de retenção e à voltagem medida pelo detector e registrada.

Existem dois tipos básicos de coluna: recheada e capilar que são utilizadas de acordo com o tipo de amostra que está sendo analisada. As colunas capilares, dispondo de maior número de estágios de equilíbrio, oferecem maior facilidade de separação, sendo preferencialmente usadas. São mais usados dois tipos de detectores, o de chama ionizada e o de condutividade térmica, sendo que o primeiro apresenta elevada sensibilidade para compostos orgânicos, porém muito baixa para compostos inorgânicos.

A cromatografia gasosa pode ser aplicada para determinar as espécies químicas de frações de petróleo de ponto de ebulição menor que 180°C, o que pode ser estendido, porém com menor grau de informação e com maior dificuldade, a frações com ponto de ebulição entre 180°C a 220°C. A CG informa a composição química em base volumétrica ou mássica, de acordo com a calibração realizada no aparelho. Também pode ser usada para informar a composição segundo grupos de compostos, seja por tipo, isômeros e número de átomos de carbono, seja apenas por tipos. Neste caso, tem-se as análises denominadas PONA e PIONA que fornecem a composição química por número de átomos de carbono e por grupos de compostos do tipo **P**arafínicos (**P**), **I**so-parafínicos (**I**), **O**lefínicos (**O**), **N**aftênicos (**N**) e **A**romáticos (**A**). A aplicação da cromatografia gasosa para identificar composição de frações de petróleo de ponto de ebulição superior a 200 ^{o}C é bastante limitada. Isto se deve à complexidade química dessas frações e também à importante redução das diferenças entre as propriedades físicas quando se aumenta o ponto de ebulição.

Existem diversas normas ASTM para CG, que cobrem diversos produtos como hidrocarbonetos parafínicos de 1 a 10 átomos de carbono, naftênicos e alquil-

naftênicos até um total de 9 átomos de carbono, benzeno e alquil-benzenos até 9 átomos de carbono, compostos sulfurados, oxigenados e outros. Entre estas normas, citam-se a ASTM D 5134, aplicada para composição de naftas e a ASTM D 5443, que é aplicada para a separação de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos por número de átomos de carbono em naftas, ambas com reprodutibilidade variável de acordo com o tipo de substância (em torno de 0,1% a 0,5%). A CG também pode ser usada para determinar a curva de destilação simulada do petróleo e de suas frações. Neste caso, não se tem a caracterização química das frações que atravessam a coluna, apenas a definição dos pontos de ebulição. A destilação simulada pode ser aplicada para frações de ponto de ebulição até 750 ^{o}C, usando-se as normas ASTM D 2887 e D 5307.

4.1.1.2 Cromatografia Líquida (CL)

Para as frações médias de faixa de ebulição entre 180°C e 315°C, para se conhecer a composição volumétrica das famílias de hidrocarbonetos **S**aturados (**S**), **O**lefínicos (**O**) e **A**romáticos (**A**), (**SOA**), pode-se aplicar a cromatografia líquida, onde a fase móvel é um líquido e a estacionária um sólido. Esta técnica, combinada com a determinação do índice de refração e densidade dos saturados, permite identificar a fração volumétrica dos **P**arafínicos (**P**) e dos **N**aftênicos (**N**) (**PONA**). Esta determinação é realizada segundo a norma ASTM D 1319. Este método, conhecido como FIA (Fluorescent Indicator Adsorption), baseia-se nas diferentes características de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados em uma coluna recheada com sílica gel ativada, contendo indicadores fluorescentes. Após toda a amostra ter sido adsorvida seletivamente no leito de sílica, adiciona-se álcool para causar a desorção dos hidrocarbonetos, forçando-os a descer para a base da coluna. Deste modo, separam-se três classes de hidrocarbonetos, em função de suas diferentes afinidades com a sílica gel: inicialmente os menos polares, saturados, (naftênicos e parafínicos), em seguida os olefínicos e, por fim, os aromáticos (incluídos diolefínicos, compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados). Uma extensão deste método foi proposta pela Universal Oil Products (UOP), sob a norma UOP 501, e tem sido usada por várias companhias de petróleo com bons resultados, para frações pesadas entre 315 e 550 ^{o}C, sendo denominado FIA a quente. Os indicadores coloridos usados no ensaio são também separados

seletivamente junto com os hidrocarbonetos, nos quais são solúveis. Em prosseguimento, mede-se o comprimento que cada um ocupa no capilar existente na parte inferior da coluna, o que é diretamente proporcional ao seu volume.

A porcentagem dos hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos pode ser conhecida a partir da análise do índice de refração e da densidade dos saturados utilizando uma correlação gráfica para tal, método ASTM D 2140.

Para petróleos, resíduos ou frações pesadas que contenham resinas e asfaltenos, pode-se aplicar os métodos ASTM D 2007 e D 3712, os quais consistem, inicalmente, em se efetuar extração seletiva para separar as resinas e asfaltenos. A seguir por adsorção cromatográfica em uma coluna recheada no topo com um material sólido, sílica gel ou terras diatomáceas, chamada de fase inerte, separam-se os saturados e os aromáticos. A coluna é lavada por uma fase móvel – álcool, éter ou outros compostos polares - levando as frações para a parte inferior da coluna, ocorrendo a separação devido às diferenças em suas formas moleculares e polaridade. No caso de petróleos, deve-se antes destilá-lo, separando a fração acima de 210°C, onde é realizado o ensaio. Os resultados do teste estão vinculados às condições operacionais e ao tipo de fase móvel utilizada.

O método ASTM D 4124 também pode ser usado para separar asfaltenos, aromáticos polares, nafteno-aromáticos e saturados. Previamente, no entanto, também se separam os asfaltenos, insolúveis em n-heptano, dos chamados petrolenos, solúveis neste hidrocarboneto. Os petrolenos são então separados por adsorção cromatográfica em saturados, nafteno-aromáticos e aromáticos polares por eluições sucessivas com diferentes solventes - tolueno e tricloro-eteno.

4.1.1.3 Cromatografia por Fluido Supercrítico (SFC)

A dificuldade em se identificar por CG os componentes individuais de uma fração de petróleo levou ao surgimento de outras técnicas analíticas alternativas para separar as frações de petróleo por tipo de átomo de carbono, usando-se ressonância magnética nuclear, ou por tipos de hidrocarbonetos, usando-se técnicas cromatográficas e/ou espectrométricas. A cromatografia por fluido supercrítico, em inglês ***S**upercritical **F**luid **C**hromatography* (SFC), é uma técnica cromatográfica do

tipo HTA, que pode ser aplicada a frações médias e pesadas do petróleo. Esta técnica usa como fase móvel uma substância a uma temperatura pouco acima de sua temperatura crítica, o que permite combinar as vantagens da cromatografia gasosa e líquida. A fase móvel nestas condições possui viscosidade e difusividade semelhantes às de um gás, o que melhora as propriedades de transporte de massa em relação ao líquido, e densidade mais elevada que o gás, cerca de 1/3 a 1/4 do líquido, melhorando também o poder de solvência em relação ao gás. Assim, a separação é mais rápida e mais eficaz, melhorando a precisão do método, que pode ser aplicado para extração ou solubilização de frações pesadas. O uso desta técnica é relativamente recente e tem sido normalizado pela ASTM para determinar aromáticos e poli-aromáticos em frações médias. Um dos métodos usados é o D5186, que fornece a porcentagem de aromáticos totais e de poli-aromáticos, tendo reprodutibilidade de cerca de 1% para os aromáticos totais e variável entre 0,3 e 12,5% para poli-aromáromáticos, quando presentes em teores na faixa de 1 a 50% em massa. Algumas companhias de petróleo têm utilizado com sucesso esta técnica para gasóleos com faixa de ebulição 380 - 550 ^{o}C, onde se destaca o IP143. Combinando-se esta técnica com outras técnicas cromatográficas e com a espectrometria de massas obtem-se uma caracterização química das frações com informações sobre a ocorrência de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e poli-aromáticos.

4.1.2 Métodos Espectroscópicos

Para analisar as frações médias e pesadas de destilação e resíduos, pode-se aplicar técnicas espectrométricas como a espectrometria de massas (MS) e a ressonância magnética nuclear (RMN). Para as frações destinadas à produção de querosene de aviação, entre 180°C a 240°C, de diesel, entre 240°C a 360°C, e de gasóleo, entre 360°C a 550°C, normalmente, pode-se aplicar a espectrometria de massas combinada com a cromatografia gasosa e/ou líquida. Assim, pode-se determinar a sua composição em termos de família de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e poli-aromáticos (HTA). Para resíduos aplica-se a RMN.

4.1.2.1 Espectrometria de Massas (MS)

Na espectrometria de massas, as moléculas são ionizadas e fragmentadas, obtendo-se fragmentos característicos de acordo com o tipo de substâncias. Os íons são separados, obtendo-se um espectro de massas, que pode ser utilizado como para identificar cada tipo de substância. Os principais componentes usados na espectrometria de massas são:

- o sistema de amostragem, usado para introduzir a amostra no espectrômetro, o qual pode ser de diferentes tipos, em batelada, por sonda de introdução direta e por cromatografia gasosa;

- câmara de ionização, onde ocorre a ionização e fragmentação da amostra, que pode ser obtida por diferentes técnicas como impacto eletrônico, ionização química ou por campo;

- analisadores de massa, onde ocorre a dispersão dos íons produzidos nas fontes de íons e que caracterizam o tipo do espectrômetro, podendo ser magnético, com dupla focalização e outros;

- detectores, que medem as correntes iônicas, que podem ser coletores de Faraday e eletro-multiplicadores;

- sistema de vácuo, para possibilitar a utilização de altas voltagens e permitir que os íons produzidos cumpram sua trajetória sem sofrer colisões.

Os espectros formados são interpretados de acordo com suas características típicas, de forma a identificar os tipos moleculares que ocorrem na fração de petróleo. Os principais métodos ASTM de espectrometria de massas para frações médias e pesadas são o D 2425 e o D 2786. O método ASTM D 2425 é aplicado a frações de 200 a 343°C, cuja reprodutibilidade varia de acordo com o grupo de substância, cerca de 5% para os parafínicos e naftênicos e 1% para os aromáticos. O método ASTM D2786 é aplicado a frações de 280 a cerca de 550°C, sendo previamente separados os saturados dos aromáticos por cromatografia líquida. A reprodutibilidade é de cerca de 5% para os parafínicos, naftênicos, mono, di e tricíclicos e cerca de 10% para os policíclicos.

Para analisar misturas complexas como as frações médias e pesadas de petróleo, contendo mais de vinte componentes, pode-se usar a técnica de

cromatografia gasosa combinada com a espectrometria de massas, que consiste em conectar a saída da coluna cromatográfica à fonte de íons, utilizando interfaces para compatibilizar a saída a pressão atmosférica da CG com o vácuo utilizado na MS. Dessa forma, é possível se obter a análise HTA de frações de petróleo, em termos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, mono, di, tri e poli-aromáticos. O método ASTM D5769 é uma das técnicas adotadas pela ASTM, combinando CG e MS.

4.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os resíduos da destilação a vácuo não podem ser separados por destilação, o que, a princípio, já se constitui em um obstáculo à sua caracterização. Estas frações, também são muito difíceis de analisar do ponto de vista químico, podendo-se empregar a cromatografia líquida para separá-la em classes de compostos presentes, como saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Como técnica espectrométrica, tem-se a ressonância magnética nuclear (RMN), que quantifica a porcentagem de carbonos aromáticos e de carbonos saturados, baseada na medida da energia absorvida por determinados elementos em determinada região do espectro eletromagnético. O princípio físico da técnica de ressonância magnética nuclear permite que ela seja aplicável para todas as moléculas contendo núcleos atômicos que apresentem momento angular diferente de zero, tais como o ^{1}H, ^{13}C, ^{14}N e ^{31}P. O parâmetro medido, na maioria das vezes, é a presença de núcleos de hidrogênio (prótons) e o arranjo deles dentro da moléculas. O espectro de ressonância magnética nuclear de uma fração de petróleo pode ser dividido em cinco regiões principais, cada uma identificável com um tipo de hidrogênio. O espectrômetro de RMN é composto por:

- um forte ímã cujo campo possa ser variado, de forma contínua e precisa, sobre uma faixa relativamente estreita;

- um transmissor de radiofreqüência, um registrador, um calibrador e um integrador;

-um recipiente para conter a amostra, que permita o seu posicionamento simultâneo em relação ao campo magnético principal, à espiral do transmissor e à espiral do receptor de radiofreqüência.

As principais normas técnicas que utilizam a espectroscopia por ressonância magnética de prótons para determinar os tipos de carbonos são ASTM D 5292, IP 392, enquanto que para a quantidade de hidrogênios em combustíveis e outros destilados são a ASTM D 3701, ASTM D 4808, IP 338, IP 392. A norma ASTM D 5292 fornece a porcentagem de hidrogênio e de carbono aromáticos, sendo aplicada a querosene, diesel, gasóleo, óleos lubrificantes e outros destilados que sejam completamente solúveis em clorofórmio, com reprodutibilidade igual a 1,37 vezes a raiz quadrada da porcentagem de carbono aromático. A norma ASTM D 4808 fornece as porcentagens de hidrogênio e é aplicada a querosene, diesel, gasóleo, resíduos e outros destilados.

4.1.3 Análise Elementar

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio são obtidas por análise elementar através da combustão da amostra, removendo-se os óxidos de enxofre com óxido de cálcio em uma seção secundária. A corrente gasosa efluente pode ser tratada de diferentes formas para determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Uma delas é pela redução de NO_x a N_2, sob NaOH, para remover CO_2, e sob perclorato de magnésio para remover a água formada na combustão.

A norma ASTM D 5291 fornece as porcentagens de carbono, de hidrogênio e de nitrogênio de forma independente, sendo aplicada aos produtos de petróleo em geral. A sua faixa de aplicação está entre 75% e 87% em massa para carbono, 9% a 16% em massa para hidrogênio e de 0,1% a 25% em massa para nitrogênio, com reprodutibilidade variável de acordo com o teor de cada elemento (cerca de 0,8% a 1% para o carbono e de 0,5% para o hidrogênio).

4.2 MÉTODOS ESTIMATIVOS DE CARACTERIZAÇÃO

Como já apresentado, pode-se obter uma indicação sobre a natureza química de hidrocarbonetos predominantes em uma fração de petróleo pelos fatores de caracterização. Estes fatores são calculados a partir de propriedades físicas de fácil medida e de disponibilidade freqüente, como a densidade, a temperatura de ebulição, o índice de refração e a viscosidade. Os primeiros a proporem uma

grandeza para caracterizar frações de petróleo foram Hill e Coats (1926), que foi por eles denominada de Constante Viscosidade Densidade (VGC), usada para óleos lubrificantes. O fator de caracterização mais conhecido e utilizado ainda hoje em correlações foi proposto por Watson e Nelson (1933), que baseia-se na densidade e na temperatura de ebulição.

Os métodos apresentados na literatura para a estimativa da composição de frações de petróleo visam calcular a distribuição porcentual de átomos de carbono (métodos de estimativa de grupos estruturais) ou as porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos (métodos de estimativa dos grupos de hidrocarbonetos). Segundo Riazi (2005), por serem os átomos de carbono majoritários nas frações de petróleo, cerca de 75% a 85%, as duas informações são correlatas, o que está em contradição com o que foi mostrado por Lee et alii (1986) e apresentado no item 4.3. Portanto, deve ser feita uma distinção quanto a informação obtida por estes dois tipos de métodos. Entre os métodos empíricos que se destacam, citam-se os de Van Nes, Van Westen e Tadema (1951), que apoiados em trabalhos realizados por Waterman, propuseram os métodos denominados "***ndm***" e "***ndpa***", de análise de grupos estruturais. Estas propostas partiram de estudos que vincularam a composição química à variação de propriedades como a densidade e o índice de refração. Sobre este assunto, Waterman publicou inúmeros trabalhos, entre os quais o livro *Correlation Between Physical Constants and Chemical Structures* (1958). Outros autores, como Deanesly e Carleton (1942), Lipkin (1946), também propuseram métodos de análise de grupos estruturais, porém bem menos utilizados. Posteriormente, Riazi (1979, 1987) utilizou fatores de caracterização para calcular a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos de frações de petróleo. Em seguida, Guilyazetdinov (1995), Zhao et alii (2004), Albahri (2005) e El-Hadi (2005) publicaram recentemente outros métodos.

4.2.1 Fatores de Caracterização

4.2.1.1 Constante Viscosidade Densidade - VGC

Hill e Coats (1928) definiram uma relação empírica entre a viscosidade Saybolt e a densidade para obterem a chamada constante viscosidade-densidade

(*VGC*). Esta relação foi obtida a partir da análise da variação da densidade com o logaritmo da viscosidade Saybolt Universal a 37,8°C e a 98,9°C para hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A conclusão deste estudo foi a de que a *VGC*, definida pelas Equações 4.1 e 4.2, assume valores diferentes em função da natureza química do petróleo e frações, sendo aplicável a produtos pesados, especialmente os lubrificantes.

$$VGC = \frac{10 \times d_{15,6/15,6} - 1{,}0752 \log(\theta_1 - 38)}{10 - \log(\theta_1 - 38)} \tag{4.1}$$

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6} - 0{,}24 - 0{,}022 \log(\theta_2 - 35{,}5)}{0{,}755} \tag{4.2}$$

Posteriormente, a ASTM, através do método D 2501, definiu a VGC aplicando a viscosidade em cSt à temperatura de 40 e 100°C, obtendo as Equações 4.3 e 4.4. Estas equações são equivalentes e devem fornecer o mesmo valor para a *VGC*, a qual varia para hidrocarbonetos entre 0,6 e 1,5, valores limites para hidrocarbonetos parafínicos e alquil-naftalenos, respectivamente. Para frações de petróleo, os valores usuais para frações pesadas estão entre 0,75 e 0,95. A Figura 4.1 apresenta a VGC para os diferentes tipos de hidrocarbonetos.

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6} - 0{,}0664 - 0{,}1154 \log(\nu_1 - 5{,}5)}{0{,}94 - 0{,}109 \log(\nu_1 - 5{,}5)} \tag{4.3}$$

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6} - 0{,}108 - 0{,}1255 \log(\nu_2 - 0{,}8)}{0{,}90 - 0{,}097 \log(\nu_2 - 0{,}8)} \tag{4.4}$$

nas quais:

$d_{15,6/15,6}$: massa específica a 15,6°C;

θ_1 e θ_2: viscosidade Saybolt Universal a 37,8°C e a 98,9°C;

ν_1 e ν_2: viscosidade cinemática (cSt) a 37,8°C e a 98,9°C;

VGC: constante viscosidade-densidade (*viscosity-gravity constant*).

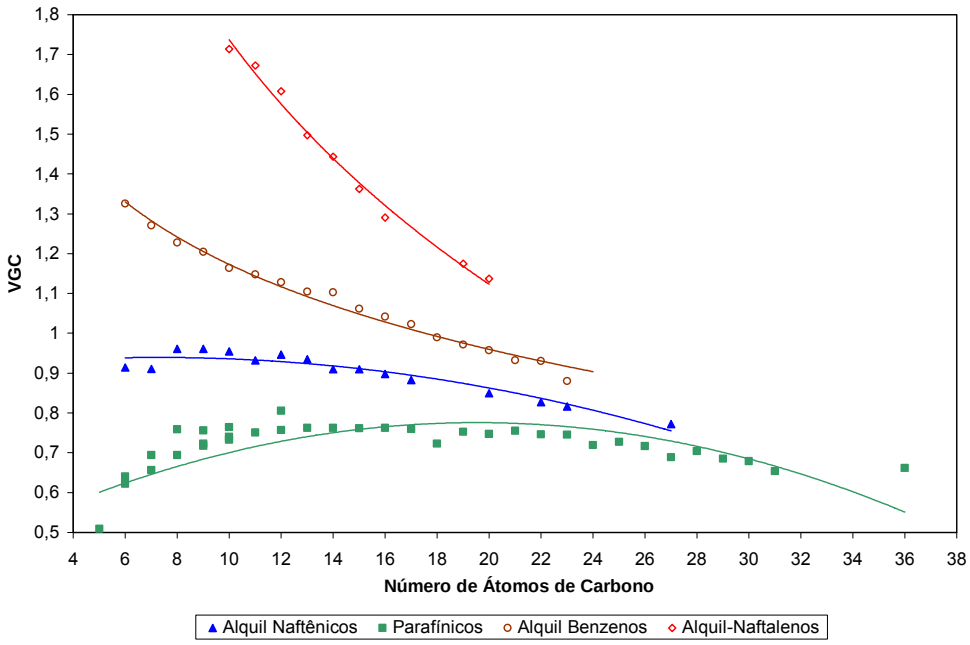


Figura 4.1 VGC de hidrocarbonetos

A constante viscosidade-densidade (VGC) é aplicável para classificar frações de petróleo, de acordo com as faixas a seguir:

VGC<0,60: parafínicos de baixa massa molar.

0,60<VGC<0,70: parafínicos de média a elevada massa molar.

0,70<VGC<0,80: parafínicos de elevada massa molar.

0,80<VGC<0,90: alquil-naftênicos de longa cadeia parafínica.

0,90<VGC<1,0: alquil-naftênicos de média e pequena cadeia parafínica.

1,0<VGC<1,2: alquil-aromáticos de longa cadeia parafínica.

1,2<VGC<1,5: alquil-aromáticos de pequena cadeia parafínica, benzeno e alquil-naftalenos de longa cadeia parafínica.

VGC > 1,5: alquil-naftalenos de pequena cadeia parafínica e naftaleno.

Riazi (1979) propôs alteração na equação de Hill e Coats, alterando seus parâmetros e sua forma, para aplicá-la com boa precisão a frações leves, definindo a VGF, pelas equações que se seguem:

$$VGF = -1{,}816 + 3{,}484\, d_{15.6/15,6} - 0{,}1156 \ln(\nu_1) \quad (4.5)$$

$$VGF = -1{,}948 + 3{,}535\, d_{15.6/15,6} - 0{,}1613 \ln(\nu_2) \quad (4.6)$$

em que:

ν_1 e ν_2: viscosidade cinemática da fração a 37,8 °C e 98,9°C, em mm^2/s ;

$d_{15,6/15,6}$: densidade da fração a 15,6/15,6°C;

VGF: constante viscosidade-densidade.

A *VGF* permite estender a aplicação do método original a frações leves, buscando-se a caracterização das frações do petróleo em geral.

4.2.1.2 Fator de Caracterização de Watson

O mais conhecido dos fatores de caracterização é o proposto por Watson e Nelson (1933), Watson et alii (1935) com base no diagrama de densidade versus ponto de ebulição dos diversos tipos de hidrocarbonetos, Figura 4.2.

Verifica-se que os diversos hidrocarbonetos de uma mesma família distribuem-se regularmente sobre curvas bem definidas neste diagrama. A partir desta observação Watson e Nelson (1933) propuseram uma função entre a densidade e a temperatura, denominada fator de caracterização K_W:

$$K_W = \frac{PEMC^{1/3}}{d_{15,6/15,6}} \quad (4.7)$$

Onde:

PEMC: ponto de ebulição para hidrocarbonetos; ponto de ebulição médio cúbico, determinado pelo método de Watson, em R para frações de petróleo;

$d_{15,6/15,6}$: densidade da fração a 15,6/15,6°C;

K_W: fator de caracterização de Watson.

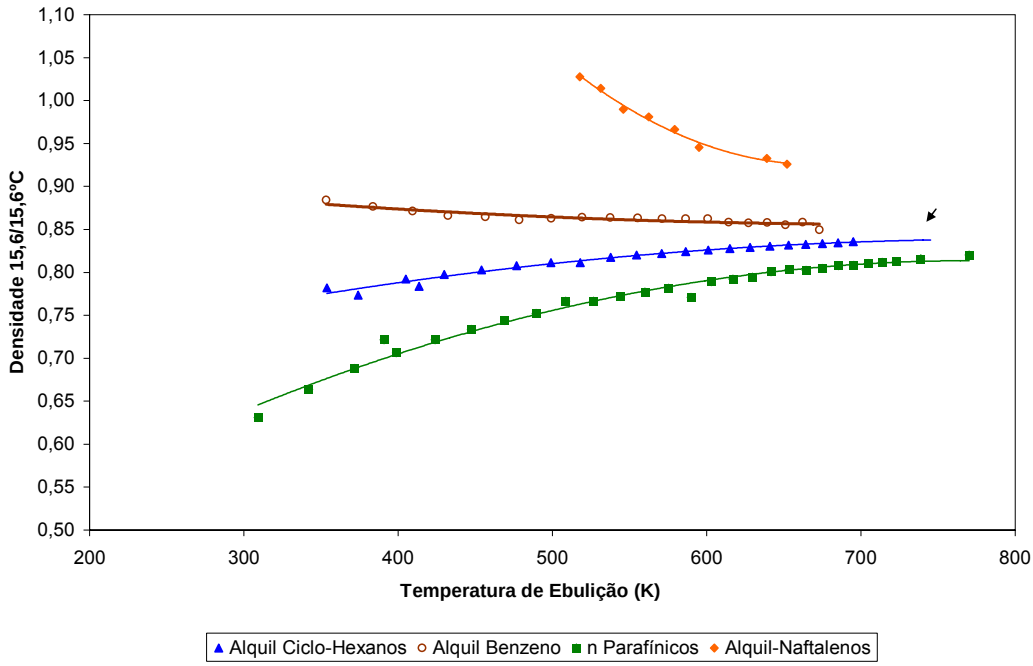


Figura 4.2 Densidade versus temperatura de ebulição de hidrocarbonetos.

Watson e Nelson (1933) sugeriram a seguinte classificação de frações de petróleo pelo fator K_W, baseada nos valores desse fator para os hidrocarbonetos. A Figura 4.3 mostra que diferentes tipos de hidrocarbonetos ocupam regiões bem distintas do gráfico número de átomos de carbono versus K_W.

$K_W > 13$: parafínicos de elevada massa molar.

$12 > K_W > 13$: parafínicos de média a baixa massa molar e alquil-naftênicos de longa cadeia parafínica.

$11 > K_W > 12$: naftênicos, alquil-naftênicos de cadeia parafínica média e alquil-aromáticos de longa cadeia parafínica.

$10 > K_W > 11$: naftênicos condensados e conjugados, alquil-aromáticos de cadeia parafínica média e alquil-naftalenos de cadeia parafínica longa.

$9 > K_W > 10$: aromáticos condensados e alquil-naftalenos de pequena cadeia.

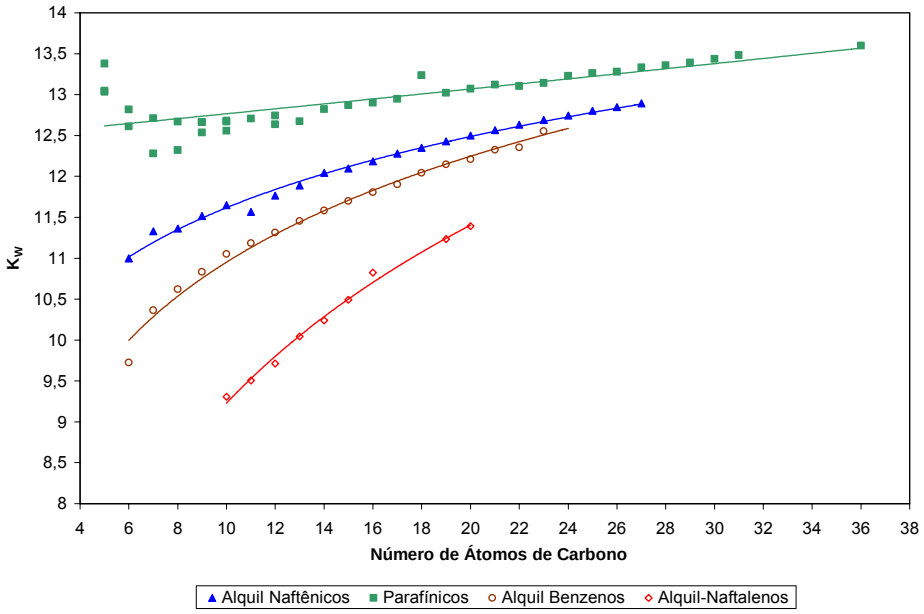


Figura 4.3 Fator de caracterização de Watson de hidrocarbonetos

4.2.1.3 Interseptus Índice de Refração-Massa Específica

Kurtz e Ward (1936) de forma análoga à de Watson, analisaram a variação do índice de refração a 20°C com a massa específica a 20°C, Figuras 4.4 e 4.5. Eles concluíram que ocorre variação aproximadamente linear para uma série homóloga de hidrocarbonetos, sugerindo a seguinte relação:

$$R_i = n - \frac{\rho_{20}}{2} \tag{4.8}$$

onde:

R_i: interseptus refração-massa específica;

n: índice de refração a 20°C;

ρ_{20}: massa específica a 20°C em kg/dm^3.

O interseptus normalmente é aplicável a frações claras do petróleo, nas quais é possível determinar estas propriedades. Para frações pesadas, quando não se dispuser do índice de refração, pode-se estimá-lo pela equação de Huang (1977), como será mostrado adiante, e daí calcular o interseptus.

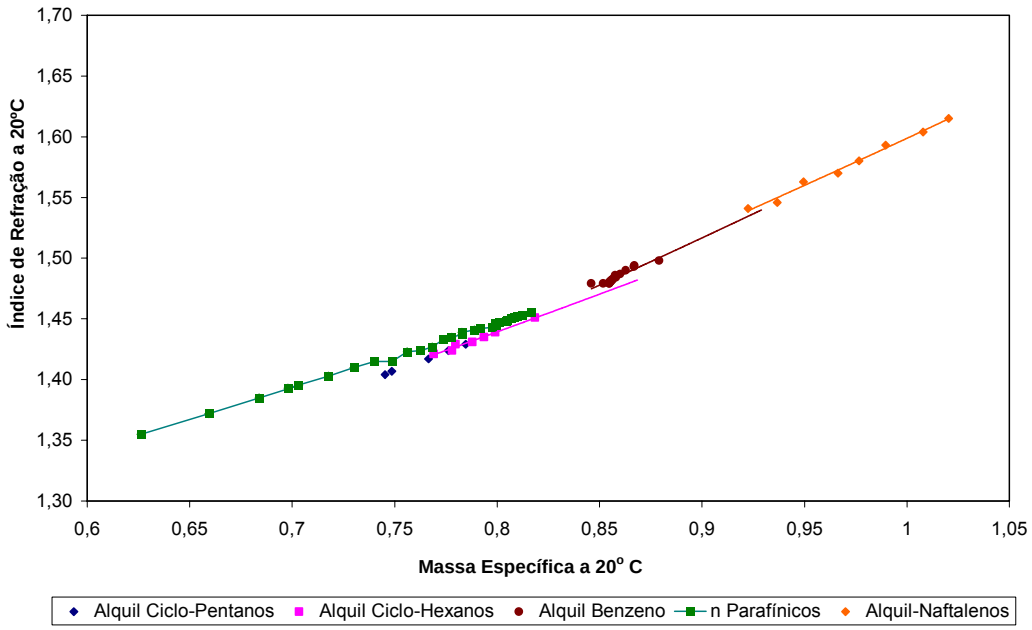


Figura 4.4 Índice de refração versus massa específica de hidrocarbonetos

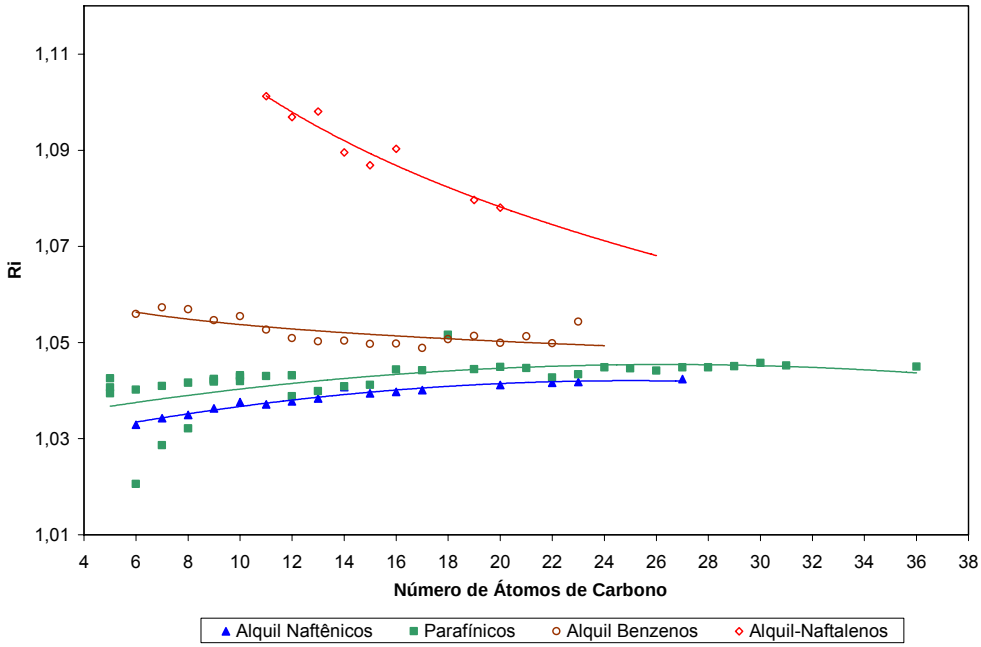


Figura 4.5 Interseptus índice de refração-densidade de hidrocarbonetos

É utilizada a seguinte classificação para frações de petróleo pelo Interseptus R_i, baseado na Figura 4.5:

$R_i > 1,08$: aromáticos policíclicos, tri e tetra condensados e conjugados puros.

1,08> R_i >1,06: alquil-naftalenos.

1,06>R_i >1,05: alquil-benzenos de cadeia média e olefínicos.

1,05> R_i >1,04: parafínicos.

1,04>R_i >1,020: naftênicos puros e alquil-naftênicos.

1,020>R_i : naftênicos policíclicos conjugados e condensados.

Riazi (1979) utilizou o interseptus junto com a VGC para cálculo das porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em frações do petróleo.

4.2.1.4 Índice de Caracterização de Huang

Huang (1977) propôs um fator de caracterização do petróleo e frações baseado no índice de refração (*n*), que, para uma dada família de hidrocarbonetos, varia de forma definida em função do número de átomos de carbono, Figura 4.6. O índice sugerido por Huang é o seguinte:

$$I_H = \frac{\left(n^2 - 1\right)}{\left(n^2 + 2\right)} \tag{4.9}$$

onde:

n: índice de refração da fração à 20°C e 101 325 Pa;

I_H: fator de caracterização de Huang,

Huang (1977) se baseou na relação a que chegaram, simultâneamente em 1880, Lorens e Lorentz, denominada refratividade molar, para criar este fator:

$$\overline{R_M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} x \frac{\rho}{M} \tag{4.10}$$

onde:

$\overline{R_M}$: refratividade molar da substância, em cm^3/mol, cujo significado físico corresponde ao volume molar real da substância ou mistura, que independe da temperatura;

M : massa molar em kg/kmol;

ρ : massa específica a 20°C em kg/dm3;

n : índice refração a 20°C.

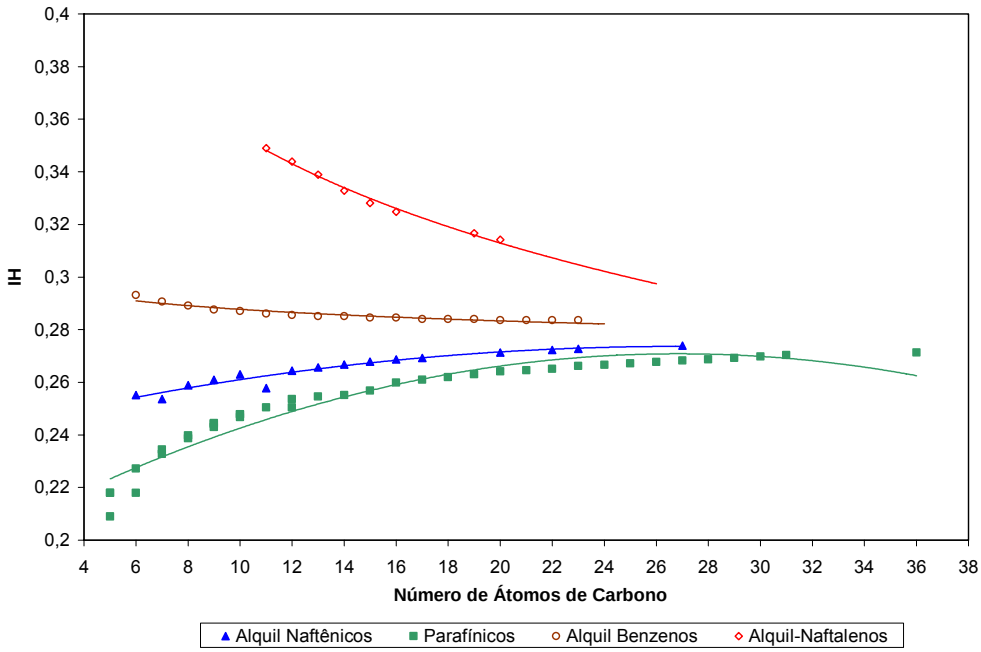


Figura 4.6 Índice de Huang de hidrocarbonetos

Segundo Huang (1977), este fator $I_H = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\overline{R_M}}{\rho / M}$ é uma medida do desvio à idealidade da substância ou mistura e leva em conta os efeitos das interações inter-moleculares dos constituintes da mistura, o que possibilitaria melhores correlações para as grandezas termodinâmicas. O fator de caracterização de Huang é aditivo em base volumétrica, o que permite a determinação de seu valor por balanço em volume para produtos. Huang (1977) sugere a seguinte classificação para frações de petróleo:

$I_H < 0{,}22$: parafínicos de baixa massa molar.

$0{,}22 < I_H < 0{,}24$: parafínicos de média massa molar, naftênicos puros e alquil-naftênicos de longa cadeia parafínica.

$0{,}24 < I_H < 0{,}26$: parafínicos de elevado massa molar e alquil-naftênicos de cadeia parafínica média.

$0,26 < I_H < 0,28$: alquil-naftênicos de pequena cadeia parafínica e alquil-aromáticos de longa cadeia parafínica.

$0,28 < I_H < 0,30$: naftênicos condensados e conjugados, aromáticos simples e alquil-benzenos de pequena cadeia parafínica.

$I_H > 0,34$: alquil-naftalenos e nafteno-aromáticos condensados.

4.2.1.5 Outros Fatores de Caracterização

4.2.1.5.1 Índice de Correlação do Bureau of Mines (BMCI)

Smith (1940) sugeriu o chamado Índice de Correlação do Bureau of Mines (*BMCI*) baseado na temperatura de ebulição média volumétrica e da densidade 15,6/15,6°C:

$$BMCI = \frac{48640}{PEMV} + 473,7\, d_{15,5/15,6} - 456,8 \qquad (4.11)$$

onde:

PEMV: ponto de ebulição médio volumétrico (K);

BMCI: índice de correlação.

O índice *BMCI* é aplicado ao cálculo de frações leves, principalmente naftas com destinação para indústrias petroquímicas ou solventes e algumas frações pesadas. Usa-se como referências os valores de 100 (cem) para representar os aromáticos e 0 (zero) para os parafínicos, podendo no entanto ocorrer valores maiores do que 100, como é o caso do resíduo aromático de craqueamento catalítico, cujo valor está acima de 120.

4.2.1.5.2 Índice de Viscosidade

Dean e Davies (1929) utilizaram a variação da viscosidade com a temperatura, denominada de índice de viscosidade (IV), para fornecer indicação da qualidade de frações lubrificantes extraídas do petróleo. O índice de viscosidade é calculado por meio de comparação da variação da viscosidade da substância com a

temperatura da substância em relação à mesma variação observada para padrões de boa e má qualidade. O índice de viscosidade é indicativo da natureza química preponderante na fração. Apesar de indicativo da base química preponderante, o índice de viscosidade tem utilização como característica de qualidade de óleos lubrificantes, não sendo usado para classificação de frações de petróleo. Ele é definido como:

$$IV = \frac{L-U}{L-H} x100 \tag{4.12}$$

onde:

L: viscosidade cinemática em mm^2/s a 40°C de um óleo padrão de baixa qualidade (aromático) (*IV*=0),que tenha viscosidade a 100°C igual à da fração

H: viscosidade cinemática em mm^2/s a 40°C de um óleo padrão de alta qualidade (parafínico) (IV=100), que tenha viscosidade a 100°C igual à da fração analisada;

U: viscosidade cinemática em mm^2/s a 40°C da fração analisada.

Um óleo lubrificante de boa qualidade deve apresentar pequena variação de viscosidade com a temperatura. Quanto menor esta variação, maior a parafinicidade da fração e maior o índice de viscosidade.

4.2.1.5.3 Constante Densidade-Temperatura de Ebulição

Jackson (1935) definiu a constante densidade-temperatura de ebulição (DTC), a partir da observação de que a variação entre o °API e o logaritmo da temperatura 50% ASTM das frações oriundas de um mesmo petróleo é linear. A Constante Densidade-Temperatura é calculada pela expressão:

$$DTC = \frac{^{o}API - 68{,}0 \log T_{50\%}}{1 - 0{,}703 \log T_{50\%}} \tag{4.13}$$

onde:

°API: °API da fração;

T50%: temperatura 50% ASTM da fração (^oC);

DTC: constante densidade temperatura de ebulição.

É sugerida a seguinte classificação:

$120 \leq DTC \leq 160$: parafínicos puros de longa cadeia;

$160 \leq DTC \leq 180$: parafínicos puros de cadeia pequena a média, olefínicos e alquil-naftênicos de longa cadeia parafínica;

$180 \leq DTC \leq 200$: olefínicos, alquil-naftênicos de pequena cadeia parafínica e alquil-aromáticos de longa cadeia parafínica;

$200 \leq DTC \leq 300$: naftênicos puros e alquil-aromáticos de pequena cadeia parafínica;

$DTC \geq 300$: aromáticos puros e condensados.

A constante *DTC* foi definida para classificar frações lubrificantes. Pode ter, no entanto, utilização mais ampla, pois a determinação da temperatura de ebulição ASTM é de usual obtenção, sendo problemática apenas no caso de frações muito pesadas. A constante *DTC* também pode ser utilizada para a extrapolação de dados de destilação das frações mais pesadas do petróleo (Resíduo de Vácuo), onde não se conhece a faixa de destilação.

4.2.1.5.4 Constante Yang-Wang-Zhao

Yang e Wang (1999) propuseram um fator para classificar petróleos e resíduos chineses através da seguinte expressão:

$$K_H = 10 \times \frac{(H/C)}{M^{0,12336}\,\rho} \tag{4.14}$$

Expressão que foi posteriormente modificada por Zhao et alii (2004) para:

$$K_H = 10 \times \frac{(H/C)^2}{M^{0,12336}\,\eta^{0,1305}} \tag{4.15}$$

Onde:

K_H: fator de caracterização de Yang-Wang-Zhao;

(H/C): relação molar hidrogênio-carbono

M: massa molar média.

ρ: massa específica a 20°C em kg/dm^3.

η: viscosidade absoluta a 70°C em mPa.s.

Este fator foi utilizado pelos autores para caracterizar diversos tipos de resíduos de petróleos chineses e do Oriente Médio através de propriedades críticas e massa molar e está atualmente sendo avaliado por diversos pesquisadores. A maior desvantagem é a de ser função da massa molar, propriedade normalmente não disponível e com precisão ainda não considerada entre as melhores. Não foram propostos valores para a classificação das frações de petróleo.

4.2.2 Métodos de Estimativa de Porcentagens de Átomos de Carbono em Grupos Estruturais de Hidrocarbonetos - C_P, C_N, C_A.

A distribuição porcentual de átomos de carbono em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas do petróleo e frações pode ser estimada através de métodos empíricos que utilizam propriedades de fácil medida, como a densidade, o índice de refração, a temperatura de ebulição, a viscosidade e a massa molar. Para isto, diversos pesquisadores estudaram o comportamento de hidrocarbonetos, propondo métodos que forneçam a distribuição porcentual de átomos de carbono em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas, bem como o número médio de anéis aromáticos e o de anéis naftênicos. Altgelt e Boduzyinski (1994) destacam que os métodos de laboratório ou de cálculo de grupos estruturais levam a uma representação de uma mistura complexa como uma molécula média contendo diferentes tipos de grupamentos de átomos de carbono e hidrogênio. Os chamados métodos de análise de grupos estruturais, ***ndM*** e outros, representam uma engenhosa abordagem do problema, em que se relacionam propriedades básicas dos hidrocarbonetos com o tipo de estrutura em que ocorre o átomo de carbono.

4.2.2.1 Método *ndM*

Este método, sugerido por Van Nes, Van Westen (1951) e Tadema, calcula a distribuição porcentual dos átomos de carbono em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas a partir do índice de refração (***n***), densidade (***d***) e massa molar (***M***), daí tomando este nome. O método, norma ASTM D3238, é aplicável a frações do petróleo com faixa de ebulição entre 200 e 500°C, massa molar maior do que 200 kg/kmol, sem olefinas, com menos do que 75% de carbono em anéis aromáticos e naftênicos e com porcentagem de carbono aromático menor do que 1,5 vezes a de naftênico. As moléculas não podem conter mais do que 4 anéis no total, sendo um máximo de dois do tipo aromático. Também o teor de enxofre está limitado a 2% em massa, o de nitrogenados a 0,5% em massa e o de oxigenados a 0,5% em massa. O método não deve ser aplicado a hidrocarbonetos puros e segundo os autores sua aplicação a alquil-aromáticos produz grandes desvios.

A medida do índice de refração é bastante precisa, mas está limitada a produtos cuja cor seja clara, o que se dá para valores até seis, em alguns casos a sete, na escala ASTM D1500. O índice de refração, apesar de facilmente mensurável e de baixo custo, não é determinado rotineiramente em refinarias, sendo usual apenas para o processo de desaromatização para a produção de lubrificantes. Caso contrário, ele é estimado por correlações. A massa molar, também utilizada no método, apresenta erro experimental de cerca de 10%, sendo que, raramente, está disponível, devendo também ser calculada por correlações.

Por este método estima-se a porcentagem média de átomos de carbono em estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas (%C_P, %C_N, %C_A), em qualquer que seja a base, mássica, molar ou volumétrica. Estima, também, o número médio de anéis naftênicos e aromáticos (R_N e R_A), em frações de petróleo de massa molar maior do que 200 kg/kmol e ponto de ebulição entre 200 ^{o}C e 500 ^{o}C. O método foi obtido a partir da análise das diferenças entre a densidade e o índice de refração dos hidrocarbonetos em relação à uma molécula hipotética normal parafínica, cujo número de grupamentos CH_2, característico da molécula parafínica, seja infinito. São calculados dois parâmetros em função destes desvios, os quais são usados no cálculo do %C_A e do carbono em anel (%C_R), o que permite calcular por balanço a %C_N e %C_P, sucessivamente. Para o cálculo do número de anéis, procede-se da mesma forma, calculando-se o número de anéis aromáticos, R_A, e o número médio

total de anéis por molécula, R_T, o que permite calcular, também por diferença, o número de anéis naftênicos, R_N. Deve-se registrar que as propriedades da fração de petróleo usadas para a correlação refletem os compostos ali presentes e não só os grupamentos, o que, dependendo do tamanho da cadeia parafínica ligada a anéis naftênicos ou aromáticos, pode mascarar os resultados. Os autores basearam seus estudos na variação da densidade, do índice de refração e da massa molar em função do tipo e número de átomos de carbono de hidrocarbonetos. A origem deste estudo é devida a uma descoberta feita por H.J.Tadema, não publicada, que verificou experimentalmente que há uma relação linear entre a composição de uma fração de petróleo e a densidade, o índice de refração e o inverso da massa molar:

$$\%C = \frac{\Psi_1}{M} + \Psi_2 \times \Delta d_{20/4} + \Psi_3 \times \Delta n_{20} \tag{4.16}$$

$$\mathrm{R} = \Psi_1' + \Psi_2' \times M \times \Delta d_{20/4} + \Psi_3' \times MM \times \Delta n_{20} \tag{4.16a}$$

Onde:

%C: porcentagem de átomos de carbono em uma estrutura de hidrocarbonetos aromáticos ou naftênicos ou no número total de anéis;

R: número de anéis em estruturas de hidrocarbonetos aromáticos ou naftênicos;

Δd: diferença entre a densidade a 20/4°C da fração de petróleo com a densidade limite de hidrocarbonetos parafínicos, d_∞ , considerada igual a 0,8510;

Δn: diferença entre o índice de refração a 20°C da fração de petróleo com o índice de refração limite de hidrocarbonetos parafínicos, n_∞ , considerado igual a 1,475;

Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, Ψ_1', Ψ_2', Ψ_3' parâmetros em função do tipo de hidrocarboneto para cálculo da porcentagem de carbono e do número de anéis, respectivamente.

Van Nes e Van Westen (1951), apesar de não terem conseguido explicar o significado físico das Equações 4.16 e 4.16a, comprovaram experimentalmente que é possível se chegar as estas expressões. Para isto usaram a relação proposta por Smittenberg (1948) para estimativa de propriedades físicas de séries homólogas de hidrocarbonetos, apresentada a seguir, e outras premissas, a serem descritas:

$$\Phi = \Phi_{\infty} + \frac{k}{c+z} = \Phi_{\infty} \frac{k'}{M+z'} \tag{4.17}$$

Onde:

Φ: propriedade física de um hidrocarboneto de c átomos de carbono e massa molar *M*;

Φ_{∞}: valor limite da densidade ou índice de refração para um hidrocarboneto parafínico de número de átomos de carbono igual a infinito;

k, *z; k'*, *z'*: parâmetros empíricos característicos de cada série homóloga de hidrocarbonetos.

Van Nes e Van Westen (1951) trabalharam com dados experimentais de densidade e de índice de refração de hidrocarbonetos para chegar às seguintes expressões para hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos:

$$(\Delta d_i)_{20/4} = -14 \frac{\mathrm{k_i}}{M} \tag{4.18}$$

$$(\Delta n_i)_{20} = -14 \frac{\mathrm{k'_i}}{M} \tag{4.19}$$

Onde:

$(\Delta d_i)_{20/4}$: diferença entre a densidade a 20/4°C para um hidrocarboneto de massa molar *M* e a densidade limite dos hidrocarbonetos parafínicos;

$(\Delta n_i)_{20}$: diferença entre o índice de refração a 20°C para um hidrocarboneto de massa molar *M* e o índice de refração limite dos hidrocarbonetos parafínicos;

k, *k'*: parâmetros empíricos característicos de cada série homóloga de hidrocarbonetos n-alquil-benzenos, n-alquil-naftênicos e n-parafínicos, ditos k_P, k_N, k_A, k'_P, k'_N, e k'_A.

Para uma mistura de hidrocarbonetos de n-alquil-benzenos, n-alquil-naftênicos e n-parafínicos, com porcentagens em massa respectivas *%AR*, *%NA* e *%PA*, admitindo que para a mesma massa molar tanto a densidade como o índice de refração tenham mesma variação linear, os autores chegaram às seguintes expressões:

$$100\,\mathrm{M}\,(\Delta d)_{20/4} = -14\,(\%AR)\;k_A - 14\,(\%NA)k_{NA} - 14\,(100 - \%AR - \%NA)k_P \tag{4.20}$$

$$100\,\mathrm{M}\,(\Delta n)_{20} = -14\,(\%AR)k'_A - 14\,(\%NA)k'_{NA} - 14\,(100 - \%AR - \%NA)k'_P \tag{4.21}$$

Ainda, admitindo que, em média, ocorram dois átomos de hidrogênio por átomo de carbono, Van Nes e Van Westen (1951) chegaram às seguintes relações aproximadas:

$$\%C_A = 6\,(\%AR)\frac{14}{MM} \tag{4.22}$$

$$\%C_N = 6\;(\%NA)\;\frac{14}{MM} \tag{4.23}$$

Introduzindo esta relação nas Equações 4.20 e 4.21, tem-se:

$$(\Delta d)_{20/4} = \frac{(\%C_A)(k_P - k_A)}{600} + \frac{(\%C_N)(k_P - k_N)}{600} - \frac{14\,k_P}{MM} \tag{4.24}$$

$$(\Delta n)_{20} = \frac{(\%C_A)(k'_P - k'_A)}{600} + \frac{(\%C_N)(k'_P - k'_N)}{600} - \frac{14\,k'_P}{MM} \tag{4.25}$$

Resolvendo-se estas duas equações para ($\%C_A$) e ($\%C_N$) os autores chegaram às Equações 4.16 e 4.16a.

Os valores dos parâmetros destas equações podem ser obtidos lançando-se em um gráfico os valores da densidade e do índice de refração da série homóloga versus (1/*M*) ou (1/(*c*+*z*)), onde o valor de d_∞ e n_∞ correspondem ao intersepto; *k* e *k'* correspondem ao coeficiente angular e *z* e *z'* a curvatura. Uma outra forma de calcular estas constantes é através do método dos mínimos quadrados, o qual quando aplicado as Equações 4.16 e 4.16a em conjunto com os dados

experimentais, gera seis equações que tornam possível a determinação das constantes.

$$\sum(\,\%\mathrm{C} - \frac{\Psi_1}{\mathrm{M}} - \Psi_2\,\Delta d_{20/4} - \Psi_3\,\Delta n_{20})^2 = 0 \tag{4.26}$$

$$\sum(\mathrm{R} - \Psi_1' - \Psi_2' M\,\Delta d_{20/4} - \Psi_3'\,MM\,\Delta n_{20})^2 = 0 \tag{4.27}$$

Os autores, no entanto usando dados experimentais consideraram que estas duas alternativas não forneceram valores precisos para cálculo de *%C_A*, *%C_N e %C_P*, aplicando então a seguinte metodologia para determinação dos parâmetros:

$$\sum(\,\%\mathrm{C} - \frac{\Psi_1}{\mathrm{MM}} - \Psi_2\,\Delta d_{20/4} - \Psi_3\,\Delta n_{20}) = 0 \tag{4.28}$$

$$\sum(\mathrm{R} - \Psi_1' - \Psi_2' MM\,\Delta d_{20/4} - \Psi_3'\,MM\,\Delta n_{20}) = 0 \tag{4.29}$$

Estas equações fornecem uma relação entre os três parâmetros, restando duas outras equações ainda a serem determinadas. A segunda condição foi obtida usando-se as propriedades físicas de hidrocarbonetos normais parafínicos e obrigando que o resultado fosse zero para misturas de normais parafínicos. A terceira relação foi obtida considerando que o número total de anéis não varia quando se hidrogena a mistura e que, sob esta condição, a quantidade de aromáticos torna-se zero. Os autores observaram que por este procedimento os resultados obtidos para *%C_A* e *%C_R* foram bons, porém para *%C_N* foram ruins. Assim, optaram por calcular as porcentagens de carbono aromático e a de carbono em anel e calcularam as porcentagens de naftênicos e de parafínicos por diferença:

- Cálculo da porcentagem média de carbono aromático (%C_A):

$$\%C_A = b\,v_T + \frac{3660}{M} \tag{4.30}$$

$$v_T = a\,(n_{T/4} - n_{T/4}^{\infty}) - (d_{T/4} - d_{T/4}^{\infty}) \tag{4.31}$$

- Cálculo da porcentagem média de carbono em anel (% C_R):

$$\%C_R = c\,w_T - 3\times\%S + \frac{d}{M} \tag{4.32}$$

$$w_T = (d_{T/4} - d^{\infty}_{T/4}) - 1{,}11(n_{T/4} - n^{\infty}_{T/4}) \quad (4.33)$$

- Cálculo da porcentagem média de carbono naftênico (%C_N) e de parafínico (%C_P):

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A \quad (4.34)$$

$$\%C_P = 100 - \%C_R \quad (4.35)$$

- Cálculo do número médio de anéis aromáticos (R_A):

$$R_A = e + f\ v_T\ M \quad (4.36)$$

- Cálculo do número médio anéis em geral (R_T):

$$R_T = g + h\ M\ (w_T - 0{,}005\ \%S) \quad (4.37)$$

- Cálculo do número médio anéis naftênicos (R_N):

$$R_N = R_T - R_A \quad (4.38)$$

onde:

n_T: índice de refração da fração a 20 °C ou 70°C;

$d_{T/4}$: densidade da fração a 20/4 °C ou 70/4°C;

n^{∞}_T: índice de refração limite da fração 1,4750 a 20 °C ou 1,4600 a 70°C.

$d^{\infty}_{T/4}$: densidade limite da fração a 20/4 °C 0,8510 ou 0,8280 a 70/4°C.

v_T e w_T: fatores condicionais a 20 °C ou 70°C, calculado pelas Eq. 4.31 e 4.33:

M: massa molar da fração;

%C_A, %C_R, %C_N, %C_P: porcentagem de carbono aromático, em anel, naftênico e parafínico, respectivamente;

R_A, R_T, R_N: número médio de anéis aromáticos, anéis em geral e anéis naftênicos, respectivamente;

%S: porcentagem em massa de enxofre na fração;

a: dados a 20°C: 2,51; dados a 70°C: 2,42;

b: dados a 20°C e v>0: 430; dados a 20°C e v<0: 670;

dados a 70°C e v>0: 410; dados a 70°C e v<0: 720;

e: dados a 20°C e v>0: 0,44; dados a 20°C e v<0: 0,44;

dados a 70°C e v>0: 0,41; dados a 70°C e v<0: 0,41;

f: dados a 20°C e v>0: 0,055; dados a 20°C e v<0: 0,080;

dados a 70°C e v>0: 0,055; dados a 70°C e v<0: 0,080;

c: dados a 20°C e w>0: 820; dados a 20°C e w<0: 1440;

dados a 70°C e w>0: 775; dados a 70°C e w<0: 1400;

d: dados a 20°C e w>0: 10000; dados a 20°C e w<0: 10600;

dados a 70°C e w>0: 11500; dados a 70°C e w<0: 12100;

g: dados a 20°C e w>0: 1,33; dados a 20°C e w<0: 1,33;

dados a 70°C e w>0: 1,55; dados a 70°C e w<0: 1,55;

h: dados a 20°C e w>0: 0,146; dados a 20°C e w<0: 0,180;

dados a 70°C e w>0: 0,146; dados a 70°C e w<0: 0,180.

Segundo os autores, são os seguintes os desvios médios dos valores obtidos por este método, em relação aos valores experimentais:

$\%C_A$: dados a 20°C: ± 1,0% ; dados a 70°C: ± 1,2%;

$\%C_N$: dados a 20°C: ± 1,7% ; dados a 70°C: ± 2%;

$\%C_P$: dados a 20°C: ± 1,3% ; dados a 70°C: ± 1,7%;

R_A: dados a 20°C: ± 0,04; dados a 70°C: ± 0,05;

R_N: dados a 20°C: ± 0,08; dados a 70°C: ± 0,12;

R_T: dados a 20°C: ± 0,08; dados a 70°C: ± 0,11.

4.2.2.2 Método *ndpa*

Este método alternativo ao ***ndm***, também proposto por Van Nes, Van Westen (1951), substitui a massa molar pelo ponto de anilina, para estimar a distribuição dos átomos de carbono em uma fração de petróleo, sendo ainda necessário o conhecimento da densidade e do índice de refração. O método é aplicável nas

mesmas condições do método ***ndm*** e segundo os autores apresenta precisão menor do que o ***ndm***. São utilizadas as seguintes equações no cálculo:

$$\%C_A = 1039{,}4\, n_{20} - 470{,}4\, d_{20/4} - 0{,}315\, PA - 1094{,}3 \quad (4.39)$$

$$\%C_N = -1573{,}3\, n_{20} + 840{,}15\, d_{20/4} - 0{,}4619\, PA - 1662{,}2 \quad (4.40)$$

$$\%C_P = 100 - \%C_A - \%C_N \quad (4.41)$$

onde:

%C$_A$, *%C*$_N$ e *%C*$_P$: representam a porcentagem média de átomos de carbono em hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos e parafínicos;

n_{20}: índice de refração da fração a 20°C;

$d_{20/4}$: densidade da fração a 20/4°C;

PA: ponto de anilina da fração em °C.

4.2.2.3 Outros Métodos

4.2.2.3.1 Método da dispersão-refração

Este método, sugerido por Deanesly e Carleton (1942), é empregado para calcular a porcentagem de átomos de carbono dos tipos parafínico, olefínico, naftênico e aromático. Neste cálculo são utilizadas a densidade, a massa molar, o número de bromo, o índice de refração e a dispersão específica. Esta propriedade é função do índice de refração medido no comprimento de onda da linha do hidrogênio. Necessita o conhecimento do índice de refração e da dispersão específica, em diferentes situações, os quais não são usualmente determinados em refinarias, o que reduz, grandemente, a possibilidade de sua aplicação.

4.2.2.3.2 Análise de Anéis de Waterman

Waterman (1939) propôs um método para se determinar o número de anéis naftênicos e aromáticos baseado na densidade, índice de refração, ponto de anilina e massa molar, o qual serviu de base para o método ***ndM***. Como para esse método os desvios são devidos ao uso da massa molar e do ponto de anilina na correlação.

4.2.2.3.3 Método de Lipkin

Lipkin (1946) utilizou as diferenças entre os coeficientes de variação linear da densidade com a temperatura e as densidades dos grupamentos estruturais dos hidrocarbonetos para calcular o número de anéis naftênicos ou aromáticos. Este método não pode ser aplicado a frações que contenham os dois tipos de anéis, o que se constitui em limitação importante para sua aplicação.

4.2.2.3.4 Método de Guilyazetdinov

Guilyzetidinov (1995) propôs método baseado em duas grandezas G e L, aditivas e que refletem a presença dos grupos estruturais:

$$G = \frac{M\ (\rho_{20} - 0{,}8513)}{\rho_{20}} + 23{,}6 \qquad (4.42)$$

$$L = \frac{m\ (n_{20} - 1{,}4752)}{n^2} + 4{,}51 \qquad (4.43)$$

Onde:

n_{20}: índice de refração da fração a 20°C;

ρ_{20}: massa específica da fração a 20°C em g/cm^3;

M: massa molar da fração.

O autor usou a mesma abordagem de Van Nes e Van Westen (1951), de diferenças destas grandezas em relação aos parafínicos, calculando a distribuição dos átomos de carbono em frações de petróleo e o número médio de anéis.

4.2.2.3.5 Método de Dhulesia

Este método, sugerido por Dhulesia (1986), utiliza densidade, temperatura de ebulição, índice de refração, viscosidade a 98,9 °C, ponto de anilina e teor de enxofre para calcular a porcentagem de aromáticos, teor de hidrogênio, massa molar para cargas de craqueamento catalítico, escolhidas dentro de um conjunto de 33 gasóleos. É utilizada a seguinte equação no cálculo:

$$\%C_A = -814{,}136 + 635{,}192\ n_{20} - 129{,}266\ d_{15.6/15.6} + 0{,}013\ M - 0{,}340\ (\%S) - 6{,}872\ \ln(\nu_{98.9}) \qquad (4.44)$$

Onde $\%C_A$ representa a porcentagem de carbono aromático; n_{20} o índice de refração da fração a 20°C; $d_{15.5/15.6}$ a densidade da fração a 15,6/15,6°C; M a massa molar da fração; %S a porcentagem em massa de enxofre na fração; $\nu_{98,9}$ a viscosidade cinemática da fração a 98,9°C, em mm^2/s.

4.2.2.4 Discussão Sobre os Métodos de Estimativa das Porcentagens C_P, C_N, C_A de Átomos de Carbono em Grupos Estruturais

O método empírico de análise estrutural mais utilizado e reconhecido até hoje como o de maior precisão é o ***ndm***. Os autores do método ***ndm***, Van Nes e Van Westen (1951), sugeriram as Equações 4.22 e 4.23, como formas aproximadas de converter as porcentagens de hidrocarbonetos alquil-aromáticos ($\%HC_{AR}$) e de alquil-naftênicos ($\%HC_{NA}$) em porcentagens de carbono aromático e de carbono naftênico. Para tal, usaram como premissa que os hidrocarbonetos alquil-aromáticos, alquil-naftênicos e normais parafínicos teriam a mesma massa molar e que os alquil-aromáticos e alquil-naftênicos contivessem, em média, dois átomos de hidrogênio por molécula. Esta hipótese pode produzir desvios importantes nos resultados, caso se tenha os dados na forma de porcentagem de hidrocarbonetos em lugar da porcentagem de átomos de carbono. Isto se torna mais importante especialmente para frações pesadas, quando as Equações 4.22 e 4.23 apresentam os maiores desvios.

Riazi (2005) é de opinião que, sendo os átomos de carbono majoritários nas frações de petróleo, as $\%C_P$, $\%C_N$ e $\%C_A$ são proporcionais às porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. No entanto, quando a cadeia parafínica ligada aos anéis naftênicos e aromáticos é grande, o que ocorre a partir da faixa do diesel, esta premissa não corresponde à realidade, devido ao crescente número de átomos de hidrogênio. Deve-se registrar que, para processos de transformação, a informação sobre a aromaticidade é mais importante do que a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos. Ainda, a limitação de um número máximo de 2 anéis aromáticos na fração se constitui em restrição importante a aplicação deste método para frações a partir do diesel.

4.2.3 Métodos de Estimativa das Porcentagens de Hidrocarbonetos Parafínicos, Naftênicos, Aromáticos e Poli-Aromáticos.

4.2.3.1 Método de Riazi- Daubert

Riazi e Daubert (1979,1986) e Riazi (2005) sugeriram correlações que utilizam a densidade e a viscosidade cinemática através da VGC e VGF para calcular a porcentagem de átomos de carbono em estruturas de hidrocarbonetos. É empregado para frações leves com massa molar entre 70 kg/kmol e 200 kg/kmol e frações pesadas entre 200 kg/kmol e 600 kg/kmol. O método é recomendado pelo *API – Technical Data Book on Petroleum Refining* (2005).

De forma geral, os métodos de laboratório que determinam a porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos adotam como definição que aromáticos são os hidrocarbonetos que tenham pelo menos um anel aromático. Assim, pela ordem, se o hidrocarboneto contém pelo menos um anel benzênico, ele será aromático; se contém um anel naftênico será naftênico, e, se não contém nenhum tipo de anel, será parafínico. A partir desta definição, o porcentual de hidrocarbonetos aromáticos será maior do que o de $\%C_A$ fornecido por métodos de análise de grupos estruturais, determinada por métodos empíricos ou por RMN.

Pelo método de Riazi-Daubert, estima-se o porcentual de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em frações leves e pesadas de petróleo. Riazi (1979) utilizou como abordagem a premissa de que os fatores de caracterização Interseptus - *Ri* e Constante-Viscosidade-Densidade - *VGC* fornecem valores distintos para os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Esta característica destes fatores permitiria definir valores típicos de cada um para cada família de hidrocarbonetos. Utilizando regressão com diversas misturas de hidrocarbonetos dos três tipos, Riazi (1979) definiu valores para o Interseptus e a VGC de cada tipo de hidrocarbonetos.

Os valores usados para *Ri* foram os seguintes: 1,0486 (Ri_P); 1,022 (Ri_N); 1,11 (Ri_A). Para a VGC usou: 0,7426 (VGC_P); 0,9 (VGC_N); 1,112 (VGC_A).

Riazi (1979) considerou ainda que os fatores sejam aditivos em base mássica para escrever as três equações que permitem resolver o sistema por matriz inversa.

$$VGC = x_P\ VGC_P + x_N\ VGC_N + x_A\ VGC_A \tag{4.45}$$

$$Ri = x_P\ Ri_P + x_N\ Ri_N + x_A\ Ri_A \tag{4.46}$$

$$1 = +x_P + x_N + x_A \tag{4.47}$$

$x_P; x_N; x_A$: fração mássica de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos, respectivamente;

No cálculo são utilizadas as seguintes equações, as quais Riazi e Daubert (1987) e Riazi (2005) chegaram após ajustes.

Para frações com massa molar menor do que 200 kg/kmol:

$$x_P = -13{,}359 + 14{,}4591 \times Ri - 1{,}41344\ VGC \tag{4.48}$$

$$x_N = 23{,}9825 - 23{,}33304 \times Ri + 0{,}81517\ VGC \tag{4.49}$$

$$x_A = 1 - x_P - x_N \tag{4.50}$$

Para frações com massa molar maior do que 200 kg/kmol:

$$x_P = 2{,}5737 + 1{,}0133\ Ri - 3{,}573\ VGC \tag{4.51}$$

$$x_N = 2{,}464 - 3{,}6701\ Ri + 1{,}96312\ VGC \tag{4.52}$$

$$x_A = 1 - x_P - x_N \tag{4.53}$$

$$x_{MA} = -62{,}8245 + 59{,}90816\ Ri - 0{,}0248335\ f \tag{4.54}$$

$$x_{PA} = x_A - x_{MA} \tag{4.55}$$

$$f = M\ (n_{20} - 1{,}4750) \tag{4.56}$$

onde:

x_{MA}, x_{PA}: fração mássica de hidrocarbonetos mono-aromáticos e poli-aromáticos (incluídos os di) respectivamente;

R_i: interseptus índice de refração-densidade;

n: índice de refração da fração a 20°C;

VG: constante viscosidade-densidade calculada pelas Equações 4.3 e 4.4 para frações leves (*VGF*) e Equações 4.5 e 4.6, para frações pesadas (*VGC*);

VGF: constante viscosidade-densidade para frações leves;

VGC: constante viscosidade-densidade para frações pesadas;

M: massa molar.

4.2.3.2 Método de El-Hadi e Bezzina

El-Hadi e Bezzina (2005) usaram a mesma abordagem de Riazi e Daubert para cálculo da porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos de frações de petróleo até 300°C. Estes autores propuseram um conjunto de equações baseadas nos valores típicos da relação entre o índice de refração e a massa específica a 20°C (n_{20}/ρ_{20}), da relação carbono/hidrogênio em massa e da temperatura de ebulição para os diversos tipos de hidrocarbonetos. As equações propostas são:

- para temperatura de ebulição até 200°C:

$$x_P = 2{,}541713\times10^{-4}\, T_b^{\,2{,}249732}\,\frac{n_{20}}{\rho_{20}} + 9{,}205312\times10^{-8}\, T_b^{2{,}893634}\,\frac{C}{H} - 6{,}643197\times10^{-4}\, T_b^{2{,}20721} \tag{4.57}$$

$$x_A = 1{,}343416\times10^{-9}\, T_b^{\,3{,}824869}\,\frac{n_{20}}{\rho_{20}} + 4{,}561793\times10^{-9}\, T_b^{3{,}42651}\,\frac{C}{H} - 2{,}072241\times10^{-8}\, T_b^{3{,}590849} \tag{4.58}$$

$$x_N = 1 - x_P - x_A \tag{4.59}$$

- para temperatura de ebulição entre 200 e 300°C:

$$x_N = -4{,}323927\times10^{11}\, T_b^{\,-2{,}918683}\,\frac{n_{20}}{\rho_{20}} - 2{,}577512\times10^{5}\, T_b^{-1{,}202685}\,\frac{C}{H} + 2{,}539416\times10^{11}\, T_b^{-2{,}719224} \tag{4.60}$$

$$x_A = 3{,}078104\times10^{11}\, T_b^{\,-3{,}128564}\,\frac{n_{20}}{\rho_{20}} + 1{,}625482\times10^{5}\, T_b^{-1{,}202102}\,\frac{C}{H} - 3{,}266843\times10^{9}\, T_b^{-2{,}283208} \tag{4.61}$$

$$x_P = 1 - x_N - x_A \tag{4.62}$$

Onde:

$x_P; x_N; x_A$: fração mássica de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, respectivamente;

n_{20}: índice de refração da fração a 20°C;

ρ_{20}: massa específica da fração a 20°C, kg/dm^3;

T_b: ponto de ebulição mediano da fração, kelvin;

C/H: relação carbono-hidrogênio em massa.

4.2.3.2 Discussão sobre os Métodos de Estimativa da porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos - PNA

Os valores do Interseptus e da Constante Densidade-Viscosidade utilizados por Riazi (1979, 1987, 2005) representam valores médios de cada tipo de hidrocarbonetos, obtidos para um elenco de hidrocarbonetos considerados, pelo autor, típicos para frações de petróleo. Dependendo do tipo da fração, esta consideração pode provocar desvios importantes, pois a composição desta fração pode ser muito diferente daquela considerada por Riazi, resultando em valores distantes dos valores considerados como típicos. Adicionalmente, na Tabela 4.2 verifica-se que os valores adotados por Riazi (1979) não representam exatamente os valores médios destes fatores para os hidrocarbonetos possíveis de ocorrerem no petróleo, valores esses calculados a partir de dados do DIPPR®.

Tabela 4.2 Valores do Interseptus e da Constante Viscosidade-Densidade de Hidrocarbonetos

	Parafínicos		Naftênicos		Aromáticos	
	Ri	VGC	Ri	VGC	Ri	VGC
Riazi	1,0486	0,7426	1,0220	0,900	1,110	1,112
Médio	1,0419	0,7236	1,0382	0,8989	1,0861	1,3533
Mínimo	1,0206	0,6222	1,0289	0,7722	1,0404	0,8800
Máximo	1,0516	0,8056	1,0424	0,9613	1,4164	2,7571

Os comentários feitos para o método de Riazi também se aplicam para o método de El-Hadi-Bezzina (2005), visto que utiliza a mesma abordagem.

4.3 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

São refinados atualmente petróleos e frações mais pesadas com maiores teores de carbono em anel, o que torna necessário reavaliar os métodos largamente utilizados para estimar a composição de frações de petróleo, tais como o de Riazi (PNA) e o ***ndm*** (C_P, C_N, C_A). Normamente, os dados disponíveis são do tipo HTA, porém diversos autores na literatura, como Riazi (2005), Speight (2001), sugerem que por serem os átomos de carbono majoritários nas frações de petróleo, os métodos do tipo C_P, C_N, C_A também podem ser aplicados para tais tipos de dados.

Neste trabalho foram comparados os métodos de Riazi e ***ndm***, considerados os dois principais métodos de cada tipo pela literatura, com valores experimentais do tipo PNA, obtidos por CG-MS, para 385 frações de diversos tipos, longas e estreitas, de nafta, de querosene, de diesel e de gasóleo.

A avaliação dos métodos foi feita por tipo de fração, naftas entre 30 ^oC e 180^oC, querosenes entre 140 ^oC e 280 ^oC, diesel entre 240 ^oC e 400 ^oC e gasóleos de vácuo entre 380 ^oC e 570 ^oC. Para todas estas frações, foi calculada a composição pelo método de Riazi e também pelo método ***ndm***, o qual a rigor estima a porcentagem de átomos de carbono de cada tipo. Para as frações na faixa de gasóleos de vácuo também foram utilizados os métodos ***ndpa*** e de Dhulesia.

As frações avaliadas são oriundas de petróleos de todos os tipos, desde parafínicos até aromáticos-asfálticos, de origem de diversos países da Ásia, da África, do Oriente Médio e da América Latina, entre os quais destaca-se o Brasil, Tabela 4.3. Os petróleos estão identificados por números, pois são informações proprietárias da Petrobras e consideradas confidenciais.

Tabela 4.3 Propriedades de alguns dos petróleos estudados

Petróleo	°API	Visco-sidade 37,8°C mm2/s	Visco-sidade 50°C mm2/s	Teor de Enxofre %m/m	Nitrogê-nio total %m/m	Satura-dos % m/m SARA	Aromá-ticos % m/m SARA	Resinas % m/m SARA	Asfal-tenos % m/m SARA
718	28,3		12,89	0,44	0,30	53,6	24,6	20,7	1,1
811	36,5		13,01	0,06	0,14	68,8	13,0	18,2	0,5
669	25,0	34,46		0,52	0,39	45,0	24,9	27,9	2,2
861	39,9		1,80	0,09	0,06	70,2	22,9	6,8	0,1
172	24,7	32,45	32,82	0,50	0,49	40,5	32,4	24,3	2,8
668	29,5	37,38		0,39	0,27	66,1	11,1	22,3	0,6
261	26,1	29,99	137,50	1,29	0,24	32,4	31,5	30,3	5,8
751	30,3		3,03	1,80	0,20	37,7	33,1	26,5	2,7
894	23,5		24,18	1,87	0,32	45,0	25,7	24,0	5,3
828	19,6		76,49	0,67	0,43	41,3	32,9	22,9	2,9
927	23,1		27,53	0,67	0,37	48,6	29,8	19,6	2,0
333	29,0	5,86	2,66	0,14	0,12	52,6	41,2	6,2	0,5
826	26,9		13,38	0,60	0,39	53,3	24,1	19,6	3,0
338	40,4	3,39	2,72	0,09	0,06	71,4	14,5	14,1	0,5
908	43,7	3,29	2,52	0,14	0,05	53,5	38,4	7,6	0,5
870	42,0			0,12	0,03	69,6	19,9	10,1	0,3
339	35,3	4,91	3,80	1,25	0,18	48,6	33,7	16,5	1,2

4.3.1 Frações na faixa da nafta e do querosene

Foram utilizadas neste estudo 112 frações estreita e longas na faixa da nafta e 98 na faixa do querosene, as quais, como pode ser observado nas Tabelas 4.4 e 4.5, são oriundas de diversos tipos de petróleos e de diversas regiões do mundo. As propriedades de algumas destas frações são apresentadas nestas tabelas.

Tabela 4.4 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa da nafta

Petróleo	PEMe	API	n Riazi	HCP %massa CG	HCA %massa CG	M kg/kmol Winn	M kg/kmol Riazi	K_W	Ri	IH	VGF 37,8
259	114,0	61,3	1,4086	61,6	10,1	110,3	108,4	12,08	1,0438	0,247	0,797
615	112,2	60,1	1,4109	51,7	12,6	108,5	107,3	11,99	1,0438	0,248	0,800
139	120,4	61,2	1,4091	66,7	15,4	114,6	111,9	12,14	1,0441	0,247	0,797
157	115,5	62,8	1,4059	70,5	10,5	112,2	109,3	12,19	1,0439	0,246	0,779
669	113,9	59,8	1,4116	53,2	8,7	109,5	108,2	11,99	1,0439	0,249	0,818
297	113,7	59,7	1,4117	54,7	16,3	109,2	108,1	11,98	1,0438	0,249	0,828
172	117,8	58,8	1,4137	54,4	11,1	111,5	110,2	11,96	1,0441	0,250	0,829
272	109,7	63,5	1,4043	68,8	6,8	108,6	106,2	12,17	1,0437	0,245	0,760
277	127,9	58,5	1,4147	61,9	8,5	118,3	115,8	12,05	1,0446	0,250	0,826
618	104,5	63,2	1,4046	60,3	8,5	105,0	103,5	12,10	1,0434	0,245	0,747
261	121,2	58,9	1,4137	49,2	11,4	113,9	112,1	12,00	1,0442	0,250	0,825
262	109,3	64,2	1,4030	71,1	10,9	108,7	106,0	12,21	1,0437	0,244	0,769
254	122,6	59,6	1,4123	59,7	9,3	115,3	113,0	12,06	1,0442	0,249	0,811
334	121,7	56,6	1,4184	52,3	13,9	112,9	112,1	11,86	1,0444	0,252	0,851
34	98,8	61,9	1,4068	55,3	16,5	100,6	100,4	11,96	1,0432	0,246	0,802
174	127,9	54,3	1,4236	42,0	16,1	115,9	115,2	11,78	1,0449	0,255	0,882
686	123,7	50,0	1,4334	24,4	27,5	110,5	111,8	11,47	1,0455	0,260	0,938
37	118,4	57,6	1,4162	53,8	19,7	111,3	110,4	11,89	1,0442	0,251	0,848
333	124,6	52,3	1,4280	37,1	12,5	112,5	112,9	11,62	1,0450	0,257	0,906
263	111,8	62,5	1,4062	67,8	11,3	109,5	107,3	12,13	1,0437	0,246	0,809
255	117,1	58,3	1,4147	56,4	17,6	110,8	109,8	11,92	1,0441	0,250	0,839
600	106,5	63,9	1,4034	62,0	8,2	106,6	104,6	12,16	1,0435	0,244	0,773
688	117,6	60,7	1,4099	57,8	14,0	112,5	110,3	12,08	1,0440	0,248	0,808
339	102,9	63,3	1,4043	59,7	12,4	104,0	102,6	12,09	1,0433	0,245	0,791

Tabela 4.5 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do querosene

Petróleo	°API	HC A Totais %massa CG-MS	HC P Totais %massa CG-MS	PEMV °C	Densi-dade relativa 20/4°C	Densi-dade °API	Índice de refração 20°C	M kg/kmol Winn	M kg/kmol Riazi	K_W	Ri Exp	IH	VGC VGF 37,8°C	API/(A/B)
909	24,8	14,4	33,3	251,5	0,8317	37,9	1,4617	201,3	195,2	11,75	1,0459	0,275	1,021	15,68
909	24,8	12,7	34,6	222,5	0,8146	41,4	1,4536	179,2	173,9	11,76	1,0463	0,271	1,004	17,19
865	40,7	5,9	34,5	238,5	0,8117	42	1,45	193,9	186,9	11,93	1,0442	0,269	0,941	17,48
811	36,5	10,5	53,8	262,5	0,8091	42,5	1,4527	216,8	207,6	12,15	1,0482	0,27	0,912	17,6
768	40,0	11,1	58,7	260,0	0,8076	42,9	1,4524	214,9	205,6	12,16	1,0486	0,27	0,894	17,7
757	45,6	12,7	48,7	238,5	0,8032	43,8	1,45	195,8	187,8	12,05	1,0484	0,269	0,949	18,25
768	40,0	10,8	54,2	233,0	0,7996	44,6	1,4478	191,7	183,7	12,06	1,048	0,268	0,904	18,59
811	36,5	9,3	53,5	236,5	0,7942	45,8	1,4444	196,1	187,1	12,17	1,0473	0,266	0,893	19,14
757	45,6	14,0	46,9	266,0	0,8147	41,4	1,4554	218,9	210,1	12,1	1,0481	0,272	0,96	19,4
865	40,7	5,2	40,9	215,0	0,7924	46,2	1,44	177,3	170,3	12,03	1,0438	0,264	0,91	19,46
757	45,6	10,4	40,8	212,5	0,7888	47	1,4422	175,9	168,8	12,06	1,0478	0,265	0,929	19,74
768	40,0	10,1	57,6	207,0	0,7835	48,2	1,4386	172,3	165,1	12,1	1,0469	0,263	0,882	20,32
811	36,5	8,0	56,8	214,5	0,7831	48,3	1,4381	178,9	170,7	12,17	1,0466	0,263	0,88	20,35
908	43,7	12,8	56,3	210,0	0,7826	48,4	1,4388	175,1	167,4	12,14	1,0475	0,263	0,883	20,43
834	21,8	15,6	25,5	140,0	0,7794	49,1	1,4333	121,1	120,9	11,56	1,0436	0,26	0,944	21,44
873	29,7	12,6	67,9	163,5	0,7735	50,5	1,4321	139,1	135,8	11,87	1,0454	0,259	0,907	21,85
876	34,4	15,2	46,1	158,5	0,7708	51,1	1,43	135,8	132,8	11,86	1,0446	0,258	0,902	22,14
927	23,1	13,2	35,3	134,0	0,77	51,3	1,4287	118,3	118	11,65	1,0437	0,258	0,913	22,4
926	22,8	12,8	35,6	137,5	0,7684	51,7	1,4276	121	120,2	11,71	1,0434	0,257	0,908	22,65
818	20,0	12,4	35,1	130,5	0,768	51,8	1,4273	116,2	116,1	11,65	1,0433	0,257	0,913	22,68
865	40,7	10,7	54,8	159,0	0,7593	53,8	1,4235	138,1	133,7	12,04	1,0439	0,255	0,859	23,25
788	24,4	10,2	39,7	130,5	0,7578	54,2	1,4225	117,6	116,6	11,8	1,0436	0,254	0,877	23,76
928	18,6	5,2	32,6	86,5	0,7582	54,1	1,4221	89,3	93,2	11,35	1,043	0,254	0,879	23,77
721	27,9	13,1	44,9	134,0	0,7552	54,8	1,4211	120,4	118,8	11,87	1,0435	0,254	0,874	23,93
666	28,0	11,7	55,0	139,5	0,7559	54,7	1,4229	124,3	122	11,92	1,045	0,255	0,871	23,97
720	28,2	12,9	44,3	139,0	0,7544	55	1,4208	124,1	121,7	11,93	1,0436	0,253	0,868	24,12
909	24,8	13,1	57,6	143,0	0,7537	55,2	1,4225	127,1	124,2	11,98	1,0457	0,254	0,857	24,13
669	25,0	11,3	41,2	132,0	0,7545	55	1,4199	119,1	117,7	11,86	1,0427	0,253	0,868	24,15
787	17,8	10,8	36,5	117,5	0,7546	55	1,4208	109,2	109,5	11,72	1,0435	0,253	0,874	24,21
873	29,7	11,3	53,1	133,0	0,7532	55,3	1,4222	120	118,3	11,89	1,0456	0,254	0,866	24,22
871	37,9	12,6	59,6	137,0	0,7513	55,8	1,4219	123,2	120,7	11,96	1,0463	0,254	0,855	24,47
876	34,4	7,7	49,9	130,0	0,7514	55,8	1,417	118,2	116,6	11,89	1,0413	0,251	0,858	24,5
908	43,7	14,0	63,5	139,0	0,7486	56,5	1,4202	125	122	12,03	1,0459	0,253	0,848	24,83
865	40,7	4,4	62,7	135,0	0,7442	57,5	1,4155	122,8	119,8	12,05	1,0434	0,251	0,83	25,16
811	36,5	10,4	59,8	130,5	0,7435	57,7	1,4171	119,7	117,2	12,02	1,0454	0,252	0,831	25,31

Neste trabalho, para o método ***ndm***, além dos cálculos das porcentagens de átomos de carbono aromático, naftênico e parafínico, também foram usadas as conversões sugeridas pelos autores dos métodos, Equações 4.22 e 4.23. Os resultados obtidos por esta forma não foram melhores do que aqueles obtidos pelas correlações de porcentagens de átomos de carbono.

Os desvios médios, mínimos e máximos dos valores das porcentagens de hidrocarbonetos calculados pelos métodos ***ndm*** e de Riazi em relação aos valores experimentais são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7. Para o método de Riazi, as frações na faixa de naftas foram as que apresentaram os menores desvios médios absolutos para os valores dos três tipos de hidrocarbonetos. Para o método ***ndm***, as frações de nafta foram as que apresentaram os maiores desvios médios nos resultados. Segundo Van Nes e Van Westen (1951), o método ***ndm*** é aplicável para estimar porcentagem de átomo de carbono em estruturas aromáticas, naftênicas e parafínicas para frações cuja massa molar seja maior do que 200 kg/kmol, o que, contudo, não é citado pela norma ASTM D-3238, mas que explica a ocorrência dos maiores desvios médios nos resultados para estas frações.

Tabela 4.6 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais CG de porcentagem de hidrocarbonetos da naftas

Método	Hidrocarboneto	Desvio médio Absoluto %	Desvio mínimo Absoluto %	Desvio máximo Absoluto %
Riazi	Parafínicos	4,6	0,2	19,2
	Naftênicos	5,5	0,0	25,0
	Aromáticos	3,1	0,0	8,2
ndm	Parafínicos	33,5	0,5	64,9
	Naftênicos	26,2	12,6	49,5
	Aromáticos	19,8	3,4	38,0

Tabela 4.7 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais CG-MS para querosenes

Método	Hidrocar-boneto	Desvio médio Absoluto %	Desvio mínimo Absoluto %	Desvio máximo Absoluto %
Riazi	Parafínicos	20,3	3,5	40,5
	Naftênicos	39,5	2,6	75,1
	Aromáticos	37,3	2,4	67,9
ndm	Parafínicos	23,3	1,0	46,4
	Naftênicos	16,4	3,8	47,8
	Aromáticos	6,8	2,7	15,0

Não ficou claro para nenhum dos métodos para que tipos de petróleos ocorreram os menores desvios. Para qualquer tipo de hidrocarboneto, é muito ampla a faixa de variação dos desvios observados em ambos os métodos para frações na faixa da nafta e do querosene. Os menores desvios para o método de Riazi foram observados utilizando-se a VGF a 37,8^{o}C. Para o método ***ndm***, não ocorreu diferença sensível quando se utiliza a massa molar calculada pelo método de Winn (1955) ou pelo método de Riazi e Daubert (1985).

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam a comparação entre os valores calculados e experimentais para os hidrocarbonetos aromáticos. Para as naftas, verifica-se que o método de Riazi apresenta menores desvios do que o ***ndm***, o que no entanto não é evidente para frações na faixa do querosene. Tanto para naftas como para querosenes, os desvios são em sua maioria positivos para o método de Riazi e negativos para o método ***ndm***, o que é explicado pelo fato de que este método estima a porcentagem de carbono aromático, a qual é menor do que a de hidrocarbonetos aromáticos.

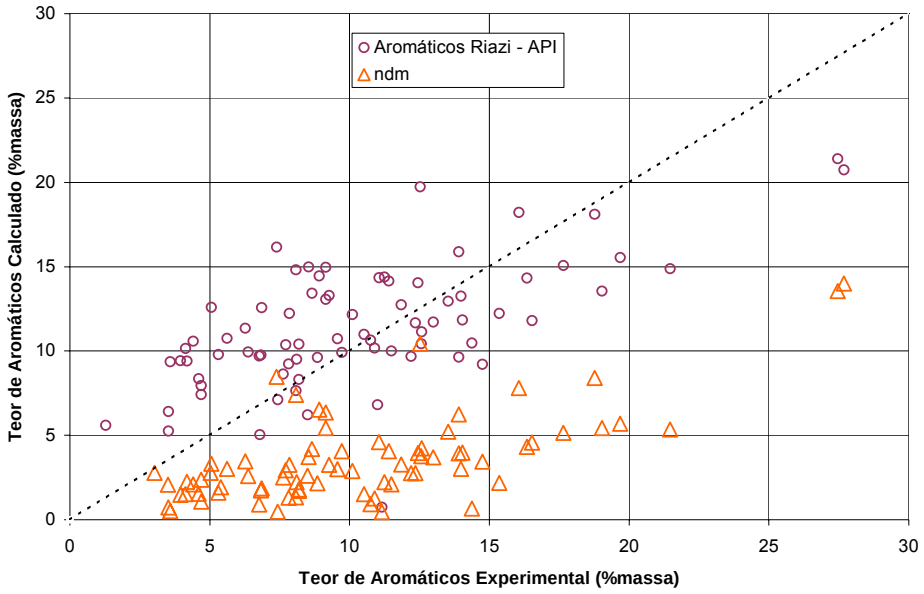


Figura 4.7 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em naftas na faixa de 30 °C a 180 °C

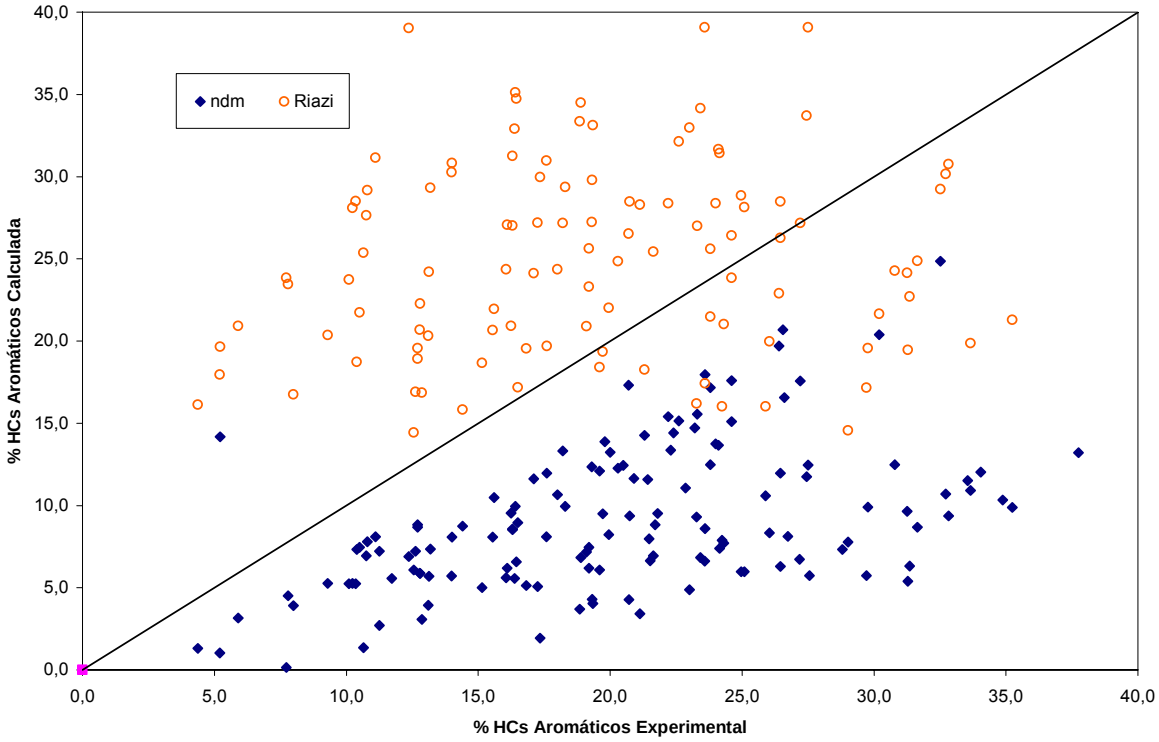


Figura 4.8 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em querosenes na faixa de 140 °C a 280 °C

4.3.2 Frações na faixa do diesel e do gasóleo de vácuo

Foram avaliados 97 frações estreitas e longas de diesel, com faixa de ebulição entre 240 °C e 360 °C, e 78 de gasóleo de vácuo, com faixa de ebulição entre 360 °C e 550 °C. Estas frações apresentaram ampla faixa de variação na porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, como se verifica nas tabelas abaixo. Estas frações são oriundas de petróleos de todos os tipos, desde parafínicos até aromáticos-asfálticos. Algumas das frações de diesel e de gasóleo estudadas são apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do diesel

Petróleo	Densi-dade °API	HC A Totais %massa CG-MS	HC P Totais %massa CG-MS	PEMV °C	Densi-dade relativa 20/4°C	Índice de refração 20°C	M kg/kmol Winn	M kg/kmol Riazi	K_W	Ri Exp	IH	VGC 37,8 C	VGC 98,9 °C	API/(A/B)
817	20,3	30,2	4,9	371,0	0,9287	1,5165	295,8	295,4	11,27	1,0522	0,302	0,908	0,907	7,48
809	20,7	26,1	7,3	376,0	0,9259	1,5145	302,1	302,4	11,33	1,0515	0,301	0,896	0,894	7,73
828	22,1	27,5	5,9	361,0	0,9175	1,5107	288,2	286,9	11,35	1,0519	0,299	0,891	0,89	8,36
777	23,8	27,6	11,5	366,0	0,9076	1,5093	296,6	295,8	11,5	1,0555	0,299	0,89	0,889	8,41
926	22,5	31,9	7,0	374,0	0,9153	1,5133	303,1	303,3	11,45	1,0557	0,301	0,888	0,887	8,63
809	22,5	28,8	8,5	351,0	0,9153	1,5133	278,1	275,9	11,31	1,0557	0,301	0,89	0,889	8,64
788	23,2	25,5	15,4	379,0	0,9113	1,5089	310	310,7	11,53	1,0533	0,299	0,88	0,878	8,67
769	23	24,0	11,2	370,5	0,912	1,5096	300,3	300	11,47	1,0536	0,299	0,883	0,881	8,69
669	24,8	24,5	17,4	372,5	0,9016	1,5026	305,7	305,5	11,61	1,0518	0,295	0,884	0,883	8,95
826	24,2	22,7	18,5	373,5	0,9049	1,5089	305,8	305,8	11,58	1,0565	0,299	0,868	0,866	9,52
809	25,9	28,3	14,2	327,0	0,8951	1,5003	258,7	254,9	11,42	1,0528	0,294	0,879	0,878	9,91
769	25,6	27,1	13,8	335,0	0,8971	1,5013	266,4	263,1	11,44	1,0528	0,295	0,876	0,875	10,04
777	28,1	27,3	20,5	332,5	0,883	1,4938	267,8	263,8	11,61	1,0523	0,291	0,874	0,873	10,12
670	27	14,7	28,1	377,5	0,8888	1,4921	315,6	315,3	11,81	1,0477	0,29	0,867	0,865	10,16
826	26,5	27,2	19,7	335,0	0,8919	1,5019	267,9	264,4	11,51	1,056	0,295	0,873	0,871	10,19
909	29	17,8	26,5	364,5	0,8779	1,4868	304,3	301,9	11,88	1,0478	0,287	0,85	0,848	11,14
861	28	24,1	30,0	339,5	0,8833	1,495	275,1	271,5	11,65	1,0534	0,292	0,852	0,848	11,16
722	30	13,1	27,7	377,5	0,8723	1,4844	321,1	319,4	12,03	1,0483	0,286	0,842	0,841	11,45
826	30,6	24,9	28,9	304,5	0,8693	1,4872	242,8	237,6	11,6	1,0526	0,288	0,87	0,857	11,84
670	30,3	15,3	32,8	341,0	0,8706	1,4864	280,5	276,1	11,83	1,0511	0,287	0,85	0,845	12,02
722	32,3	14,4	29,8	340,5	0,8601	1,4784	283,1	277,8	11,97	1,0484	0,283	0,845	0,838	12,75
768	36,7	11,9	51,5	343	0,8374	1,4681	293	284,8	12,3	1,0494	0,278	0,831	0,819	14,17
757	36,3	14,6	40,2	332	0,8394	1,4696	280,1	272,2	12,2	1,0499	0,279	0,855	0,817	14,72

Tabela 4.9 Propriedades de algumas frações estudadas na faixa do gasóleo

Petróleo	HC A Totais %massa CG-MS	HC P Totais %massa CG-MS	PEMV °C	Densidade relativa 20/4	Densidade (°API)	n Riazi	M kg/kmol Winn	M kg/kmol Riazi	K_W	Ri Riazi	VGC 37,8	VGC 98,9	API/(A/B)
787	41,2	2,4	419,5	0,948	17,2	1,524	344,8	352,1	11,31	1,05	0,898	0,895	6,9
817	37,8	2,7	421,0	0,945	17,7	1,521	347,7	355,4	11,36	1,049	0,894	0,89	7,09
720	36,5	6,3	482,5	0,94	18,4	1,512	427,3	454,4	11,74	1,042	0,878	0,873	7,32
926	47,3	2,5	418,0	0,937	19,0	1,517	346,9	354,3	11,44	1,048	0,886	0,882	7,6
777	36,3	7,2	417,0	0,929	20,1	1,513	348,1	355,4	11,52	1,048	0,883	0,88	8,1
769	34,1	7,8	420,0	0,929	20,2	1,512	351,9	359,8	11,54	1,048	0,881	0,878	8,12
817	41,8	4,9	371,0	0,929	20,3	1,517	295,8	295,4	11,27	1,052	0,897	0,897	8,26
670	29,5	18,2	478,0	0,926	20,7	1,504	427,4	452,4	11,89	1,041	0,877	0,87	8,3
809	39,1	7,3	376,0	0,926	20,7	1,515	302,1	302,3	11,33	1,052	0,888	0,886	8,39
826	34,9	13,9	423,0	0,921	21,5	1,507	358,4	367	11,66	1,046	0,873	0,87	8,64
721	38,3	11,7	429,0	0,92	21,6	1,506	366	376	11,7	1,046	0,872	0,869	8,69
926	45,4	7,0	374,0	0,915	22,5	1,508	303,2	303,3	11,45	1,05	0,881	0,881	9,14
718	29,7	15,9	422,0	0,913	22,8	1,503	360,1	368,2	11,75	1,046	0,866	0,863	9,18
769	34,4	11,2	370,5	0,912	23,0	1,507	300,2	299,9	11,47	1,051	0,875	0,874	9,35
788	34,6	15,4	379,0	0,911	23,2	1,505	310,1	310,8	11,53	1,049	0,87	0,869	9,37
826	33,9	18,5	373,5	0,905	24,2	1,502	305,8	305,7	11,57	1,05	0,867	0,866	9,83
669	32,9	17,4	372,5	0,902	24,8	1,5	305,7	305,5	11,61	1,049	0,868	0,867	10,1
722	18,4	22,4	431,5	0,89	26,9	1,489	381,1	389,6	12,12	1,044	0,838	0,837	10,8
718	31,1	18,3	371,0	0,891	26,6	1,494	307,3	306,5	11,74	1,048	0,86	0,859	10,87
670	22,8	28,1	377,5	0,889	27,0	1,492	315,5	315,2	11,81	1,048	0,857	0,855	11,04
908	20,2	44,9	374,5	0,851	34,1	1,471	325,1	320,3	12,32	1,046	0,816	0,812	13,92

Os desvios médios, mínimos e máximos dos valores das porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos, calculados pelos métodos ***ndm*** e de Riazi, em relação aos valores experimentais são apresentadas nas Tabelas 4.10 e 4.11. Em ambos os métodos empregados, Riazi e ***ndm***, as frações na faixa do diesel apresentaram menores desvios médios para porcentagem de aromáticos. Para as frações na faixa

de gasóleos de vácuo, os menores desvios médios ocorreram para hidrocarbonetos naftênicos. Da mesma forma que para as frações mais leves, não ficou claro para nenhum dos dois métodos para quais tipos de petróleos ocorreram os menores desvios. Por ambos os métodos, os menores desvios para as frações na faixa de gasóleos de vácuo foram apresentados para aquelas de faixa de ebulição entre 380 ^{o}C e 420°C, enquanto que as frações com faixa de ebulição em torno 500 ^{o}C a 570 ^{o}C apresentaram os maiores desvios, Figuras 4.9 e 4.10. Não houve diferença sensível nos resultados do método de Riazi quando se utiliza a VGC a 37,8^{o}C ou a 98,9^{o}C. Para o método ***ndm***, os menores desvios foram obtidos quando se calcula a massa molar pelo método de Winn. Quando se usa para esse cálculo o método de Hirschler, recomendado pela ASTM, ocorrem os maiores desvios. Os métodos ***ndpa*** e de Dhulesia foram também utilizados para as frações na faixa do gasóleo de vácuo, que apresentaram os menores desvios médios. O método ***ndpa*** foi o que apresentou os maiores desvios máximos entre todos, Tabela 4.11.

Tabela 4.10 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais para diesel obtidos por CG-MS

Método	Hidrocarboneto	Desvio médio	Desvio mínimo	Desvio máximo
Riazi	Parafínicos	32,0	11,6	46,5
	Naftênicos	16,4	0,4	42,0
	Aromáticos	9,8	0,3	20,5
ndm	Parafínicos	29,8	9,9	54,6
	Naftênicos	17,4	1,6	38,1
	Aromáticos	7,3	0,5	36,2

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam a comparação entre os valores calculados e experimentais para hidrocarbonetos aromáticos. Para as frações na faixa do diesel, verifica-se que o método de Riazi apresenta maior dispersão do que o ***ndm***, o que, no entanto, não é evidente para frações na faixa do gasóleo. Para gasóleos, os desvios são em sua maioria negativos para os métodos de Riazi e ***ndm***.

Tabela 4.11 Desvios dos métodos em relação aos valores experimentais para gasóleos obtidos por CG-MS

Método	Hidrocarboneto	Desvio médio absoluto %	Desvio mínimo absoluto %	Desvio máximo absoluto %
Riazi	Parafínicos	19,8	4,9	33,9
	Naftênicos	15,3	1,5	33,7
	Aromáticos	39,6	19,0	51,5
ndm	Parafínicos	31,6	11,0	45,5
	Naftênicos	10,4	0,3	27,3
	Aromáticos	22,5	5,7	50,1
ndpa	Aromáticos	13,9	0,1	58,0
Dhulesia	Aromáticos	14,9	2,3	29,7

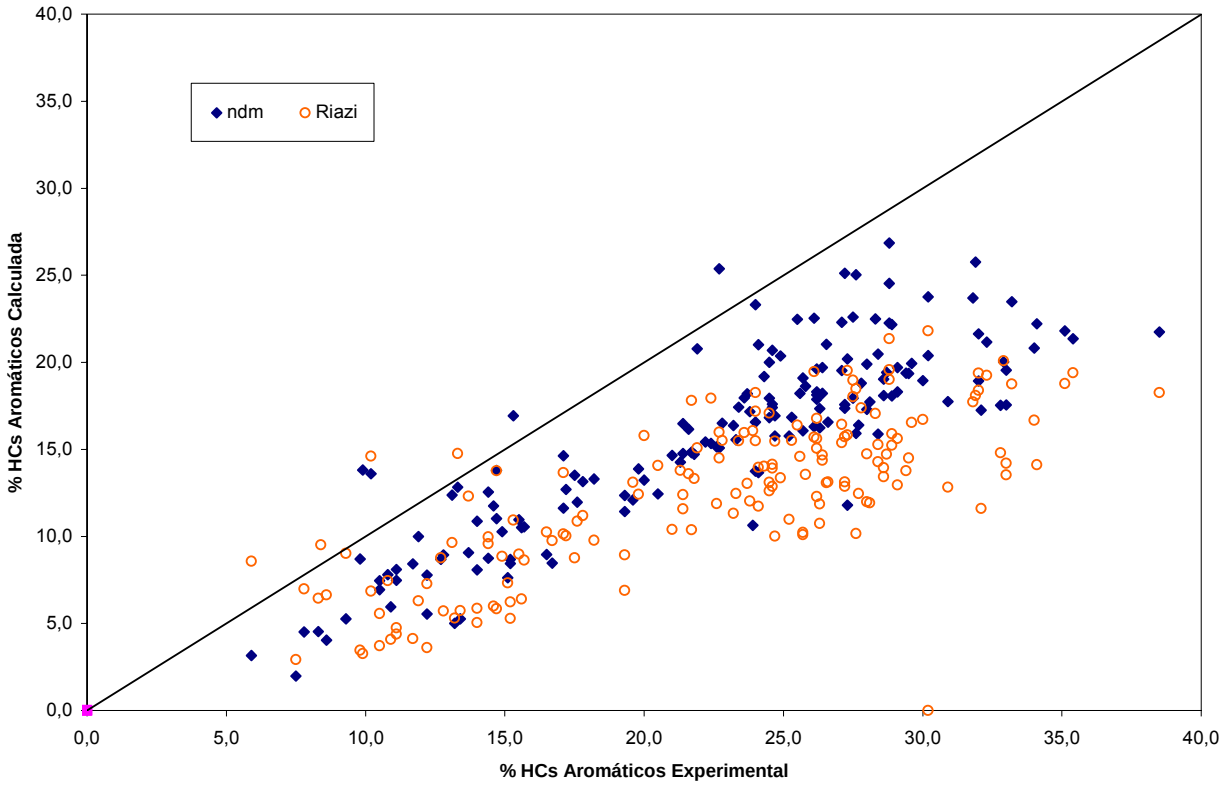


Figura 4.9 Teor de Aromáticos experimental versus calculado em diesel na faixa de 240 °C a 400 °C

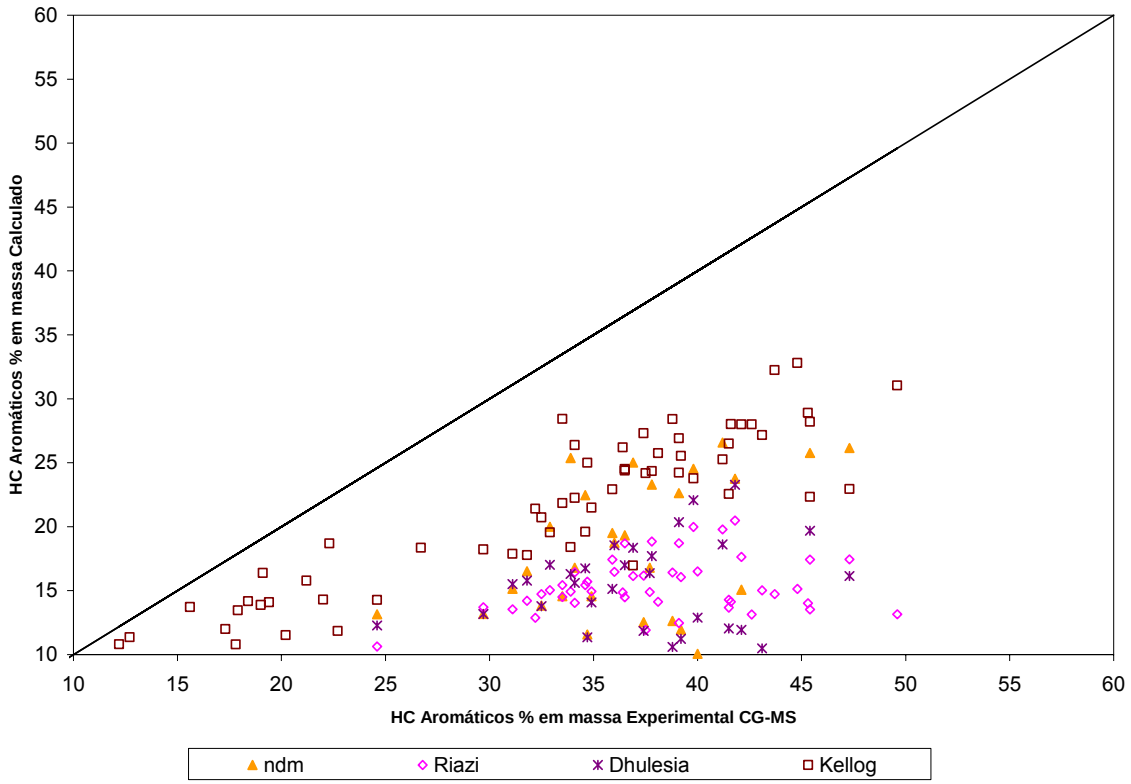


Figura 4.10 - Teor de Aromáticos experimental versus calculado em gasóleos na faixa de 380 °C a 570 °C

4.3.3 Discussão dos resultados

4.3.3.1 Método Riazi

A proposta de Riazi para cálculo das porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, como já mostrado, se baseia nos fatores de caracterização, que, segundo o autor, discriminam melhor a natureza química do que as propriedades físicas.

Pela análise dos resultados e das premissas do método, há uma possibilidade de a precisão do método ser melhorada, efetuando-se uma adequação dos valores usados para os fatores Ri e VGC para cada classe de hidrocarbonetos. Assim, devido à grande variação dos valores desses fatores em função do ponto de ebulição, uma hipótese seria se adotar valores médios para cada faixa estreita de ebulição, subdivididas em intervalos de 25°C. Esse procedimento seria válido se a ocorrência de hidrocarbonetos não variasse, ou variasse pouco, para frações oriundas de petróleos de diferentes tipos, o que contudo não se verifica, como será mostrado nos itens 4.4 a 4.10, o que inviabiliza essa abordagem.

4.3.3.2 Método *ndM*

O método ***ndM*** estima valores menores do que os experimentais para os hidrocarbonetos aromáticos, pois se propõe à estimativa de porcentagem de átomos de carbono deste tipo, o que pode provocou desvios importantes dos resultados. O uso das equações propostas pelos autores, para converter um dado em outro, não se mostrou adequada. Este método tem como premissa de cálculo a diferença entre os valores de densidade e índice de refração das frações de petróleo e os valores assintóticos correspondentes aos hidrocarbonetos parafínicos, a qual diminui sensivelmente para as frações mais pesadas.

Uma grande dificuldade para a utilização deste método, e para sua precisão, se deve à indisponibilidade da massa molar para todas as frações e do índice de refração para gasóleos. Para as frações na faixa dos gasóleos, foram empregadas três alternativas para suprir a falta do índice de refração, porém, para todas elas os resultados apresentaram diversos valores negativos para naftênicos:

- uso da correlação proposta por Riazi (1979, 1986);
- a equação apresentada pela *École Nationale Superieure du Pétrole et Moteurs* em treinamentos oferecidos ao público em geral: $n_{70} = n_{20} + 0{,}0185$;

Uma outra limitação é a de se ter no máximo 75% de átomos de carbono em anel e a porcentagem de carbono aromático ser no máximo 1,5 vezes a de carbono naftênico, além do limite máximo de 2 anéis aromáticos.

Os métodos de cálculo ***ndM*** ou de Riazi para cálculo da composição de frações de petróleo apresentam resultados que concordam qualitativamente com os valores experimentais. Há contudo a necessidade de adaptações nestes métodos face à grande variação nos tipos de petróleos refinados, com constituições diferentes daquelas para as quais os métodos foram desenvolvidos, e ao aumento do teor de carbono em anel nas frações mais pesadas.

4.4 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Os resultados quantitativos obtidos pelos principais métodos de estimativa da composição de frações de petróleo mostraram a necessidade de se analisar alternativas para a determinação da composição de frações de petróleo. Para tal, foi julgado importante se avaliar a constituição do petróleo e frações, iniciando-se com o petróleo, globalmente. Foram levantados dados de composição de petróleo e suas

frações, obtidos em análises realizadas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleo, para se avaliar como variam de um petróleo para outro as quantidades dos diversos tipos de hidrocarbonetos e dos compostos hetero-cíclicos. Em uma etapa posterior, estas informações foram associadas com as propriedades físicas e outros parâmetros normalmente disponíveis para o petróleo e suas frações. Neste trabalho, foram estudados 24 petróleos, cujos valores médios, mínimos e máximosde suas características são apresentadas na Tabela 4.12, onde se apresenta as caracterísiticas de alguns destes petróleos.

Tabela 4.12 Alguns dos petróleos estudados

Petróleo	^{o}API	Saturados % vol	Aromáticos totais % vol	Resinas % vol	Asfaltenos	Res. Carbono % massa	Enxofre % massa	RSH ppm	Nitrogênio % massa	Kw	VGC_{100}	$^{o}API/(A/B)$	Tipo
861	39,9	70,2	22,9	6,8	0,1	0,6	0,09	250	0,06	11,76	0,834	16,65	Parafínico
620	38,7	62	22,4	15,6	0,5	1,2	0,12	400	0,075		0,812	15,71	Parafínico
263	38,5	52,6	41,2	6,2	0,5	2,2	0,92	4500	0,057	11,96	0,824	15,41	Parafínico
259	37,4	74,1	13,4	12,3	0,14	1,5	0,07	750	0,05	12,25	0,837	14,98	Parafínico
811	36,5	68,8	13	18,2	0,5	2,6	0,06	950	0,14	12,48	0,803	14,39	Parafínico
668	29,5	66,1	11,1	22,25	0,55	6,2	0,39	1100	0,27		0,834	12,1	Parafínico-Naftênico
873	29,7	52,9	30,4	14	2,7	3,7	0,31	1600	0,24	12,05	0,834	11,82	Naftênico
718	28,3	53,6	24,6	20,7	1,1	4,1	0,44	1200	0,3	11,94	0,839	11,21	Naftênico
666	28	51,8	23,5	23,1	1,6	4,6	0,45	650	0,25	11,79	0,842	11,12	Naftênico
826	26,9	53,3	24,1	19,6	3	5,6	0,6	1300	0,39	11,68	0,847	10,65	Naftênico
669	25	45	24,9	27,9	2,2	5,2	2,32	6100	0,11	12,35	0,851	9,81	Aromático-Intermediário
172	24,7	40,5	32,4	24,3	2,8	5,2	0,47	2500	0,27	11,62	0,857	9,72	Aromático-Intermediário
909	24,8	57,8	21,6	20,2	0,4	8,1	0,42	5300	0,25		0,851	9,65	Naftênico
894	23,5	45	25,7	24	5,3	7,96	1,87	1900	0,32	11,76	0,86	9,21	Aromático-Intermediário
869	22,8	45	30,6	22,5	1,9	6,3	0,68	1200	0,35	11,68	0,862	8,93	Aromático-Intermediário
926	24,9	48,8	29,2	20,1	1,9	6,3	0,72	1800	0,41	11,51	0,849	8,83	Aromático-Intermediário
787	17,8	33,8	34,8	29,6	1,8	7,2	0,68	2200	0,54	11,53	0,872	6,82	Aromático-Naftênico
905	17,8	44,8	31,3	21,6	2,3	7,7	0,56		0,36		0,874	6,42	Aromático-Naftênico
849	13,2	35,7	24,6	32,4	7,3	11,4	0,31	4500	0,33	11,46	0,877	4,97	Aromático-Asfáltico
Máximo	32,6	57,8	34,8	29,6	5,3	8,10	2,32	6100	0,54	12,35	0,87	11,82	Obs.: valores méidos, mínimos e máximos dos 24 petróleos.
Média	27,8	51,4	26,30	20,6	1,8	5,26	0,69	2750	0,27	11,86	0,84	10,71	
Mínimo	13,2	33,8	21,60	14,0	0,4	3,70	0,31	250	0,11	11,46	0,83	4,97	

Os petróleos foram analisados quanto às suas constituições através de cromatografia líquida que informa o porcentual de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Nesta análise, determina-se a porcentagem em massa destas substâncias na fração residual a partir de 210°C, que foi obtida pelo procedimento de destilação ASTM D-2892.

Na Tabela 4.12, verifica-se que é grande a variação das porcentagens de saturados, entre 33,8% e 74,1%, de aromáticos, entre 11,1% e 41,2%, e de asfaltenos mais resinas, entre 6,7% e 39,7%. Estes petróleos se distribuem em todas as seis classes propostas por Tissot e Welthe (1978), de parafínicos até aromático-asfálticos. Nesta tabela foram incluídas ainda informações sobre os teores de enxofre, resíduo de carbono, nitrogenados e os valores dos fatores de caracterização de Watson e VGC e, conforme proposta desta tese, a relação $^{o}API/(A/B)$. Em particular, verifica-se que a relação proposta permite classificar os petróleos, Figura 4.11, segundo a faixa de valores mostrada na Tabela 4.13.

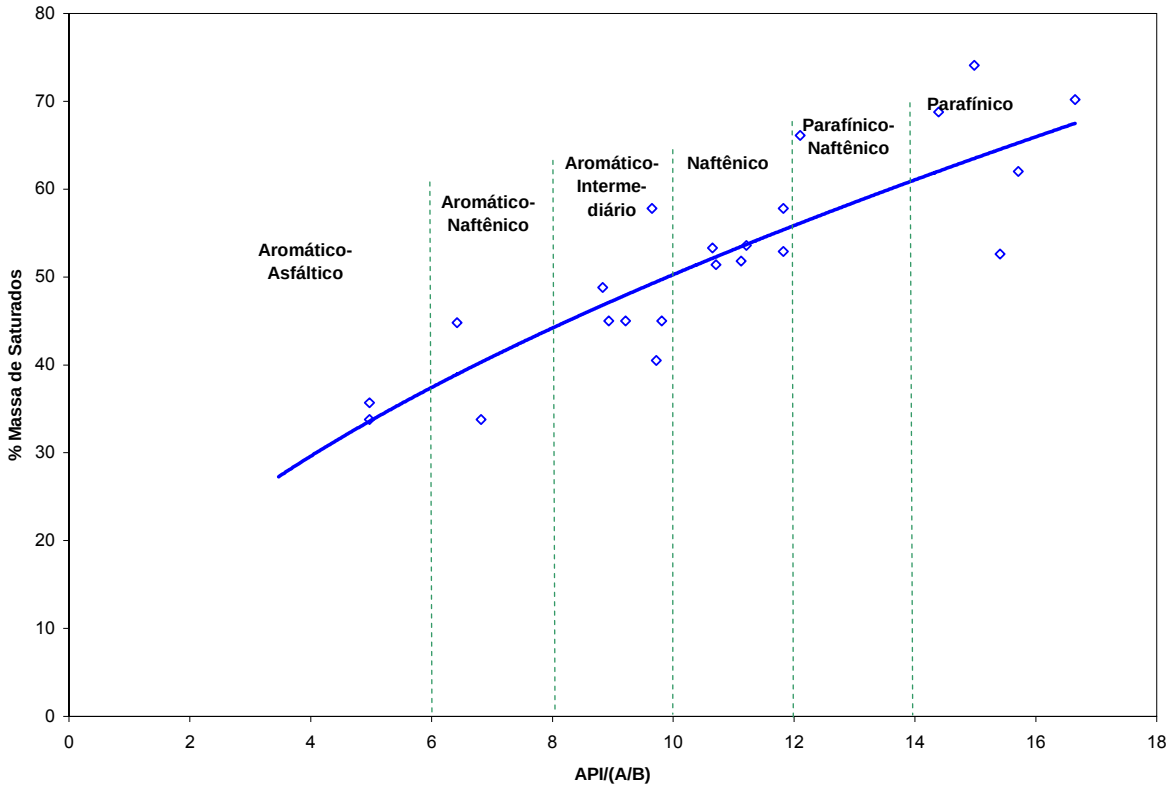


Figura 4.11 Proposta de classificação de petróleos pelo fator *API/(A/B)*

Tabela 4.13 Classificação de petróleos sugerida utilizando a relação ^{o}*API/(A/B)*

^{o}API/(A/B)	Tipo
Maior do que 14	Parafínico
Entre 12 e 14	Parafínico-Naftênico
Entre 10 e 12	Naftênico
Entre 8 e 10	Aromático-Intermediário
Entre 6 e 8	Aromático-Naftênico
Menor do que 6	Aromático-Asfáltico

4.5 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE NAFTAS

Foram estudadas as naftas de faixa de ebulição C5-200°C oriundas dos 24 petróleos estudados de diversos tipos, cujas composições obtidas por cromatografia gasosa são parcialmente mostradas nas Tabelas 4.14 e 4.15. Observa-se variações acentuadas da ocorrência de cada classe de hidrocarbonetos, contudo os hidrocarbonetos parafínicos são majoritários na grande maioria dos casos. Como esperado, as maiores porcentagens destes hidrocarbonetos ocorrem em naftas oriundas de petróleos do tipo parafínico leve ou parafínico-naftênico leve e as menores em naftas oriundas de petróleos pesados do tipo aromático. Os aromáticos são os que ocorreram sempre em menores quantidades. Não há, no entanto, uma boa correlação da ocorrência dos aromáticos com o tipo de petróleo, podendo alcançar o valor de 30% para alguns petróleos aromáticos, de maior densidade, e cerca de 20% para petróleos parafínicos e naftênicos.

Para as naftas dos petróleos estudados, segundo os dados de CG, também se observou uma grande variação na ocorrência dos hidrocarbonetos grupados por tipos e por número de átomos de carbono, Tabelas 4.16 e 4.17. Isto ocorre principalmente para os hidrocarbonetos de 10 átomos de carbono, seja considerando-se toda a fração, seja considerando-se cada classe em separado.

Tabela 4.14 Ocorrências dos tipos de hidrocarbonetos em naftas

Petróleo	^{o}API	Tipo	Parafínicos % massa	Naftênicos % massa	Aromáticos % massa
259	37,4	Parafínico	62,6	25,4	11,6
757	45,6	Parafínico	59,5	22,8	18,6
861	39,9	Parafínico	47,9	31,8	18,2
811	36,5	Parafínico	45,8	36,2	17,1
668	29,5	Parafínico-Naftênico	43,1	31,9	23,5
909	24,8	Naftênico	51,4	24,7	20,6
718	28,3	Naftênico	59,9	27,4	11,5
826	26,9	Naftênico	48,0	31,1	17,8
666	28	Naftênico	53,5	31,2	14,0
926	24,9	Aromático-Intermediário	42,9	40,6	19,3
869	22,8	Aromático-Intermediário	40,5	40,7	16,4
669	25	Aromático-Intermediário	54,7	39,9	5,2
894	23,5	Aromático-Intermediário	50,2	29,5	27,7
787	17,8	Aromático-Naftênico	43,0	41,7	14,3
769	17,8	Aromático-Naftênico	29,6	47,4	23,4

Tabela 4.15 Faixas de ocorrências de tipos hidrocarbonetos em naftas

	Parafínicos %massa	Naftênicos %massa	Aromáticos %massa
Média	49,6	34,0	15,9
Mínimo	29,6	17,1	5,2
Máximo	68,9	47,4	27,7

Tabela 4.16 Ocorrências de hidrocarbonetos em naftas

			Parafínicos %massa						Naftenicos %massa						Aromáticos a %massa					
			Temperatura de Ebulição °C																	
			70	100	125	150	175	200	70	100	125	150	175	200	70	100	125	150	175	200
			Numero de Átomos de Carbono																	
Petró-leo	Tipo	°API	3 a 5	6	7	8	9	10	5 -	6 6	7 7	8 8	9 9	10 10	6	7	8	8	9	10
259	Parafínico	37,4	5,0	8,0	9,0	9,1	9,7	21,8	0,3	3,0	6,5	3,0	4,8	7,8	0,5	1,1	0,8	0,1	6,1	3,0
757	Parafínico	45,6	6,9	10,1	8,5	7,6	10,3	16,1	0,4	2,9	5,0	5,1	4,3	5,0	1,2	2,5	2,2	3,5	5,9	3,4
861	Parafínico	39,9	6,9	7,6	6,7	6,2	0,7	19,8	0,6	5,6	10,4	4,6	0,8	9,9	0,8	2,2	0,5	0,7	2,9	11,2
811	Parafínico	36,5	5,7	8,7	9,0	11,9	5,3	5,2	0,4	3,3	5,9	3,9	19,6	3,1	0,3	1,0	5,8	0,1	9,8	0,0
668	Parafínico-Naftênico	29,5	0,3	0,3	3,3	10,4	8,6	20,1	-	1,1	6,7	8,3	7,4	8,4	0,1	2,8	4,4	1,3	7,1	7,9
718	Naftênico	28,3	9,4	10,3	7,9	10,4	6,9	7,5	1,5	5,1	8,3	6,6	8,3	4,4	0,4	2,9	3,6	-	4,8	1,5
826	Naftênico	21,8	6,4	6,9	6,6	8,8	5,0	14,4	0,9	3,5	6,4	5,3	4,9	10,0	0,3	1,4	2,0	0,8	1,8	11,6
669	Aromático Intermediario	25	10,3	13,3	12,5	13,6	4,5	0,6	1,8	8,1	13,7	10,9	5,2	0,2	0,4	1,7	2,0	0,7	0,4	0,0
894	Aromático Intermediario	23,5	5,3	7,6	7,5	10,1	7,2	12,4	0,4	3,4	6,6	4,9	6,3	7,9	1,1	3,0	4,1	4,8	9,7	5,0
869	Aromático Intermediario	22,8	4,9	5,1	5,5	7,7	5,1	12,2	0,7	4,1	7,9	7,1	9,8	11,0	0,2	1,1	2,0	0,6	4,9	7,5
787	Aromático-Naftênico	17,8	7,1	6,6	6,5	6,9	6,1	9,8	1,1	3,9	7,3	9,8	11,7	7,9	0,2	2,5	2,3	0,2	6,1	3,0
769	Aromático-Naftênico	22,2	4,0	5,6	4,4	3,9	3,1	8,7	1,1	4,8	8,7	10,1	10,9	11,9	0,1	2,0	2,4	3,2	7,5	8,2

Tabela 4.17 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em naftas e petróleos

	Tempe-ratura Final do Corte°C	HC	Médio na Nafta %	Mínimo na Nafta %	Máximo na Nafta %	Médio na Classe %	Mínimo na Classe %	Máximo na Classe %	Médio no Petróleo %	Mínimo no Petróleo %	Máximo no Petróleo %
Parafínicos	68	C3-C5	5,3	0,1	10,3	10,6	0,1	18,8	1,0	0,1	2,9
	100	C6	7,0	0,3	15,5	13,9	0,8	24,3	1,3	0,1	4,3
	125	C7	7,2	1,2	14,7	14,2	3,0	22,8	1,3	0,1	3,6
	150	C8	9,6	3,8	16,4	19,2	9,7	27,4	1,7	0,2	3,9
	175	C9	7,7	0,7	13,4	15,4	1,5	33,8	1,3	0,3	4,3
	200	C10	12,8	0,6	28,5	26,7	1,0	55,4	2,4	0,1	7,4
Naftênicos	68	C5	0,7	0,0	1,8	1,9	0,1	4,5	0,2	0,1	3,5
	100	mC5; C6 *	3,8	0,7	8,1	11,2	1,7	20,3	0,8	0,1	4,7
	125	eC5; mC6 *	7,4	2,4	13,7	22,0	5,7	34,4	1,6	0,1	8,1
	150	prC5; eC6 *	6,7	3,0	10,9	19,6	10,7	27,2	1,5	0,3	9,9
	175	bC5; prC6	8,0	0,8	19,6	23,0	2,4	54,2	1,8	0,3	17,5
	200	peC5; bC6 *	7,7	0,2	21,6	22,4	0,5	52,1	1,5	0,1	6,9
Aromáticos	68	benzeno	0,4	0,0	1,2	2,5	0,1	8,0	0,1	0,1	0,5
	100	tolueno	1,8	0,2	3,0	13,0	0,7	34,9	0,3	0,1	1,1
	125	xilenos	2,7	0,5	5,8	19,2	2,5	42,8	0,4	0,1	1,0
	150	etil-benzeno	0,8	0,1	4,8	4,4	0,1	18,6	0,2	0,1	1,5
	175	C9 alquil-	4,9	0,2	9,8	30,2	2,8	57,4	0,8	0,1	2,5
	200	C10 alquil-benzeno	5,3	0,1	20,3	30,7	0,1	79,5	0,9	0,1	4,2

* Proporção sugerida de acordo com o estudo sobre a constituição do petróleo pelo projeto API 44 (1978) e por Tissot e Welthe (1978).

4.6 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE QUEROSENES

A Tabela 4.18 mostra a distribuição porcentual de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, mono e di-aromáticos, obtida por CG-MS, em querosenes de faixa de ebulição 150 °C a 270 °C em alguns dos petróleos estudados. Pela análise desses dados, verifica-se que há correlação dos porcentuais de aromáticos com o tipo de petróleo que lhes deu origem, Figura 4.12. Em geral, observa-se que ocorre o predomínio das classes parafínicas ou, principalmente, naftênicas. Os teores de hidrocarbonetos aromáticos superam os de parafínicos para os petróleos aromático-asfálticos e para alguns aromático-intermediários e aromático-naftênicos. Os di-

aromáticos aparecem em teores baixos, porém suficientes para trazerem problemas de combustão, o que se dá para teores acima de 3%.

A Tabela 4.19 mostra valores médios, mínimos e máximos para estes hidrocarbonetos para todos os querosenes estudados, observando-se uma faixa ampla de ocorrência dos parafínicos, desde 8,8% até 56,6%, para os petróleos do tipo aromático-asfálticos e parafínicos, respectivamente.

As Tabelas 4.20 a 4.22 foram construídas a partir dos dados de ocorrência dos hidrocarbonetos em faixas estreitas de destilação, pelo procedimento ASTM D2892, supondo-se fracionamento perfeito e associando-se estes dados às temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos, segundo os valores apresentados no DIPPR®.

Tabela 4.18 Ocorrências dos tipos de hidrocarbonetos em querosenes

			Porcentagem em massa no querosene				
Petróleo	Tipo	^{o}API	Parafinicos	Naftênicos	Aromáticos	Mono-Aromáticos	Di-Aromáticos
861	Parafínico	39,9	33,60	41,37	23,78	18,54	5,24
811	Parafínico	36,5	56,6	29,8	13,3	11,1	2,2
757	Parafínico	45,6	49,9	29,5	18,0	15,6	2,5
668	Parafínico-Naftênico	29,5	38,8	37,6	22,3	17,6	4,7
909	Naftênico	24,8	39,7	40,2	17,6	14,1	3,5
718	Naftênico	28,3	31,8	46,4	21,3	16,7	4,6
826	Naftênico	26,9	31,2	40,0	26,1	18,3	7,8
666	Naftênico	28	36,8	39,5	22,3	18,7	3,6
926	Aromático-Intermediário	24,9	25,6	47,1	25,8	21,4	4,4
869	Aromático-Intermediário	22,8	24,4	46,4	26,7	20,9	5,8
669	Aromático-Intermediário	25	31,5	44,9	22,7	18,1	4,6
787	Aromático-Naftênico	17,8	21,6	57,8	19,7	17,6	2,0
849	Aromático-Asfáltico	13,2	9,0	54,5	26,6	20,9	5,8

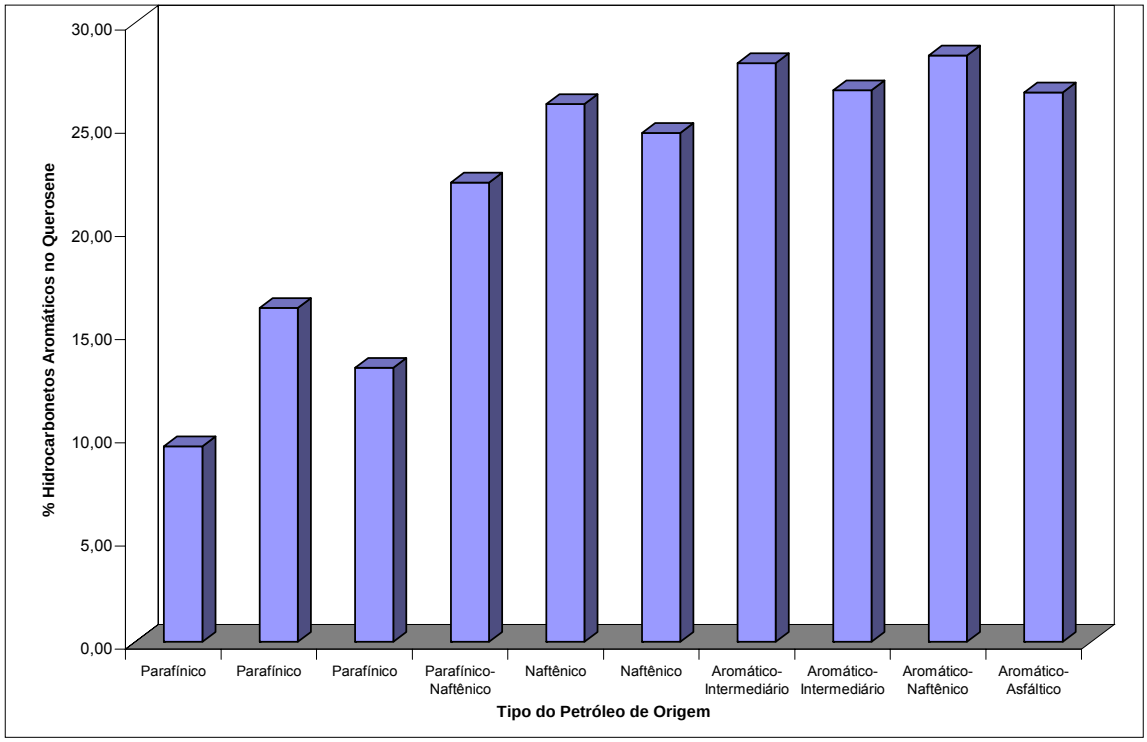


Figura 4.12 Ocorrência de hidrocarbonetos em querosenes na faixa de 150 °C-270°C

Tal como ocorreu no caso das naftas, os valores médios, mínimos e máximos observados mostram dispersão mais acentuada quando se considera todos os tipos de hidrocarbonetos na fração e, em menor proporção, dentro de cada classe de hidrocarboneto na fração. Esta observação está em desacordo com a hipótese usada por alguns autores, de que a ocorrência dos hidrocarbonetos no petróleo não varia, ou varia muito pouco, dentro de cada classe de hidrocarboneto, o que pode provocar desvios nos métodos de caracterização por modelos que usam esta hipótese.

Tabela 4.19 Faixas de ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em querosenes

	Porcentagem em massa no querosene				
	Parafinicos	Naftênicos	Aromáticos	Mono-aromáticos	Di-aromáticos
Média	33,3	42,9	21,6	17,4	4,2
Minimo	8,8	28,8	9,5	8,0	1,4
Maximo	56,6	57,8	28,4	23,3	7,8

Tabela 4.20 Ocorrências de hidrocarbonetos em querosenes

			Porcentagem em massa															
			Parafínicos Normais e ramificados					Naftênicos					Aromáticos					
			Temperatura °C															
			150-180	180-200	200-230	230-250	250-270	150-180	180-200	200-230	230-250	250-270	150-180	180-200	200-230	230-250	250-270	250-270
			Número de átomos de carbono na cadeia parafínica															
Petróleo	°API	Tipo	9 a 10	11	12 a 13	14	15	3 a 4 / 2 a 3	5 / 4	6 a 7 / 5 a 6	8 / 7	9 / 8	3	4	5	6	7	Nafta-lenos
861	39,9	Parafínico	8,8	8,6	6,5	4,2	5,4	6,7	4,5	11	8	11,2	5,4	6	2,8	1,8	2,4	5,2
811	36,5	Parafínico	11,5	14	5,7	14	11,4	5,1	3,9	3,5	9,8	7,6	3,5	4,4	0,7	1,6	1,1	2,2
757	45,6	Parafínico	12,8	13,4	5,1	12,5	6,2	5,3	3,7	5,5	9,9	5,2	5,7	6	0,9	2,1	1	2,5
668	29,5	Parafínico-Naftênico	8,7	8,2	6,5	7,8	7,6	5,8	3,5	8,9	10,8	8,5	5,6	5,8	2,2	2,2	1,7	4,7
909	24,8	Naftênico	8,9	10,9	7,9	6	6	4,7	4,8	12	9,3	9,3	3,6	5,9	2	1,3	1,3	3,5
718	28,3	Naftênico	8	3,9	8,6	4,9	6,4	7	6,9	13,7	7,3	11,4	5,5	2,5	4,1	2	2,7	4,6
826	26,9	Naftênico	-	8,2	11,3	5,9	5,8	-	5,7	17,3	9,1	7,9	-	7,7	5,6	2,8	2,2	7,8
666	28	Naftênico	8,8	11,2	8,4	8,4	-	5,9	6,9	13,4	13,4	-	3,5	7,8	3,7	3,7	-	3,6
926	24,9	Aromático-Intermediário	6,4	5,9	7,1	3,1	3,1	7,7	6	19,5	6,9	6,9	3,9	6,2	6,7	2,3	2,3	4,4
869	22,8	Aromático-Intermediário	-	9,4	5	5	5,1	-	9	13,2	13,2	11	-	9,1	4,3	4,3	3,1	5,8
669	25	Aromático-Intermediário	5,7	8,1	4	7,5	6,2	5,8	6,4	8,6	14,1	10,1	2,7	6,4	2,5	3,9	2,6	4,6
787	17,8	Aromático-Naftênico	10,5	4,6	4,5	2	-	12,1	18,6	18,7	8,4	-	8,2	4,6	3,3	2,1	-	2
849	13,2	Aromático-Asfáltico	5,3	0,8	0,8	0,8	1,3	8,4	10,3	10,3	10,3	15,1	10,7	2,2	2,2	2,2	3,6	5,7

Tabela 4.21 Exemplos de ocorrências de hidrocarbonetos por classes em querosenes

		Porcentagem em massa na classe															
		Parafínicos Normais e ramificados					Naftênicos Alquil- Naftênicos					Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos					
		Temperatura °C															
		150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	270
		Número de Átomos de Carbono na cadeia parafínica															
Petróleo	Tipo	9 a 10	11	12 a 13	14	15	3 a 4 / 2 a 3	5 / 4	6 a 7 / 5 a 6	8 / 7 e Decalina	9 / 8	3	4	5	6	7	Nafta-lenos
861	Parafínico	26,3	25,7	19,4	12,6	16,0	16,1	10,9	26,6	19,4	27,1	22,9	25,4	11,7	7,7	10,3	0,6
811	Parafínico	20,3	24,7	10,0	24,8	20,2	17,0	12,9	11,8	32,8	25,5	26,0	32,8	4,9	11,9	8,0	16,5
757	Parafínico	25,7	26,8	10,1	25,0	12,4	18,0	12,5	18,5	33,5	17,5	31,4	33,2	4,9	11,5	5,4	13,7
668	Parafínico-Naftênico	22,3	21,1	16,7	20,2	19,7	15,6	9,3	23,7	28,7	22,7	25,1	25,9	10,1	10,1	7,8	21,0
909	Naftênico	22,3	27,4	20,0	15,1	15,1	11,6	11,9	30,0	23,2	23,2	20,2	33,7	11,6	7,3	7,3	19,9
718	Naftênico	25,1	12,3	27,1	15,4	20,0	15,1	14,9	29,6	15,7	24,5	25,8	11,6	19,1	9,5	12,6	21,4
826	Naftênico	-	26,3	36,2	19,0	18,5	-	14,4	43,3	22,7	19,7	-	29,4	21,5	10,8	8,5	29,8
666	Naftênico	23,9	30,5	22,8	22,8	-	15,0	17,5	33,8	33,8	-	15,9	35,1	16,4	16,4	-	16,2
926	Aromático-Intermediário	25,2	23,0	27,9	11,9	11,9	16,3	12,8	41,5	14,7	14,7	15,2	24,2	26,1	8,7	8,7	17,1
869	Aromático-Intermediário	-	38,4	20,4	20,4	20,8	-	19,4	28,4	28,4	23,8	-	34,1	16,3	16,3	11,7	21,7
669	Aromático-Intermediário	18,1	25,8	12,6	23,8	19,7	12,9	14,2	19,2	31,3	22,4	11,9	28,1	11,2	17,2	11,4	20,2
787	Aromático-Naftênico	48,4	21,3	21,1	9,3	-	20,9	32,2	32,4	14,5	-	40,5	22,6	16,2	10,6	-	10,0
849	Aromático-Asfáltico	59,6	8,8	8,8	8,8	14,2	15,5	18,9	18,9	18,9	27,7	40,2	8,3	8,3	8,3	13,3	21,6

Tabela 4.22 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em querosenes

	Porcentagem em massa															
	Parafínicos Normais e ramificados					Naftênicos Alquil- Naftênicos					Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos					
	Temperatura ^{O}C															
	150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	150 a 180	180 a 200	200 a 230	230 a 250	250 a 270	270
	Número de átomos de carbono na cadeia parafínica															
	9 a 10	11	12 a 13	14	15	3 a 4 / 2 a 3	5 / 4	6 a 7 / 5 a 6	8 / 7 e Deca-lina	9 / 8	3	4	5	6	7	Nafta-lenos
Média no Querosene	8,0	7,9	6,3	6,5	5,9	6,4	6,9	11,6	10,3	9,1	4,7	5,6	3,1	2,6	2,1	4,2
Minimo no Querosene	2,3	0,8	0,7	0,8	0,3	2,9	2,9	3,5	6,9	5,0	2,0	2,2	0,7	0,6	0,8	1,4
Máximo no Querosene	12,8	14,0	12,5	14,0	11,4	12,1	18,6	21,7	16,4	15,1	10,7	9,8	6,7	4,5	3,6	7,8
Média na Classe de HC	25,4	24,1	18,6	18,6	17,1	15,0	15,7	26,4	24,6	21,6	22,6	26,0	13,8	11,7	9,6	0,5
Minimo na Classe de HC	11,9	8,8	7,9	8,8	3,3	9,2	9,3	11,8	14,5	9,6	7,4	8,3	4,9	5,9	5,1	0,2
Máximo na Classe de HC	59,6	53,1	36,2	37,9	28,5	21,2	32,2	43,3	33,8	27,7	40,5	38,5	26,1	20,0	14,9	0,9

4.7 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DIESEL

A Tabela 4.23 mostra a ocorrência das diversas classes de hidrocarbonetos para óleos diesel na faixa de ebulição entre 230 ^{o}C e 400°C, obtida por CG-MS, para diversos dos petróleos estudados. Nesta tabela, observa-se, tal como para o querosene, uma correlação das quantidades de cada classe com os tipos de petróleos, desta feita em menor nível, Figura 4.13. De forma geral, para o diesel observa-se uma queda nos valores dos hidrocarbonetos parafínicos, sendo majoritários os naftênicos. Verifica-se o crescimento dos aromáticos, aparecendo os tri e tetra-nucleares, estes em pequena quantidade, mesmo nos petróleos aromáticos-asfálticos. O total de aromáticos poli-nucleares supera, salvo para os petróleos do tipo parafínico e parafínico-naftênico, o valor de 11%, limite das especificações do diesel previsto para o futuro em diversos países do mundo.

Tabela 4.23 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos em óleo diesel

			Porcentagem em massa						
Petróleo	^{o}API	Tipo	Para-finicos	Naftê-nicos	Aromá-ticos	Mono-Aromá-ticos	Di-Aromá-ticos	Tri-Aromá-ticos	Tetra-Aromá-ticos
861	39,9	Parafínico	28,8	41,5	28,1	9,6	15,2	3,1	0,3
811	36,5	Parafínico	57,7	30,6	11,0	4,3	4,9	1,6	0,1
757	45,6	Parafínico	42,4	40,3	16,0	7,3	6,5	2,0	0,2
668	29,5	Parafínico-Naftênico	42,5	36,6	19,3	7,8	9,4	2,0	0,1
718	28,3	Naftênico	32,3	47,0	19,0	6,6	9,8	2,6	0,0
826	26,9	Naftênico	26,2	45,2	25,7	10,4	11,9	3,5	0,0
666	28	Naftênico	25,7	39,7	29,9	11,5	13,7	4,5	0,3
909	24,8	Naftênico	24,4	44,9	27,4	11,3	11,1	4,8	0,2
926	24,9	Aromático-Intermediário	15,6	42,3	37,3	13,1	18,4	5,7	0,1
869	22,8	Aromático-Intermediário	20,5	48,5	28,8	13,3	14,0	1,5	0,0
669	25,0	Aromático-Intermediário	24,3	45,6	27,3	11,5	12,5	3,2	0,1
905	16,8	Aromático-Naftênico	7,7	66,2	22,4	10,1	11,0	1,4	0,0
787	17,8	Aromático-Naftênico	9,8	55,0	32,0	12,7	14,4	4,7	0,3
849	13,2	Aromático-Asfáltico	5,3	52,0	35,5	13,4	16,4	5,5	0,2

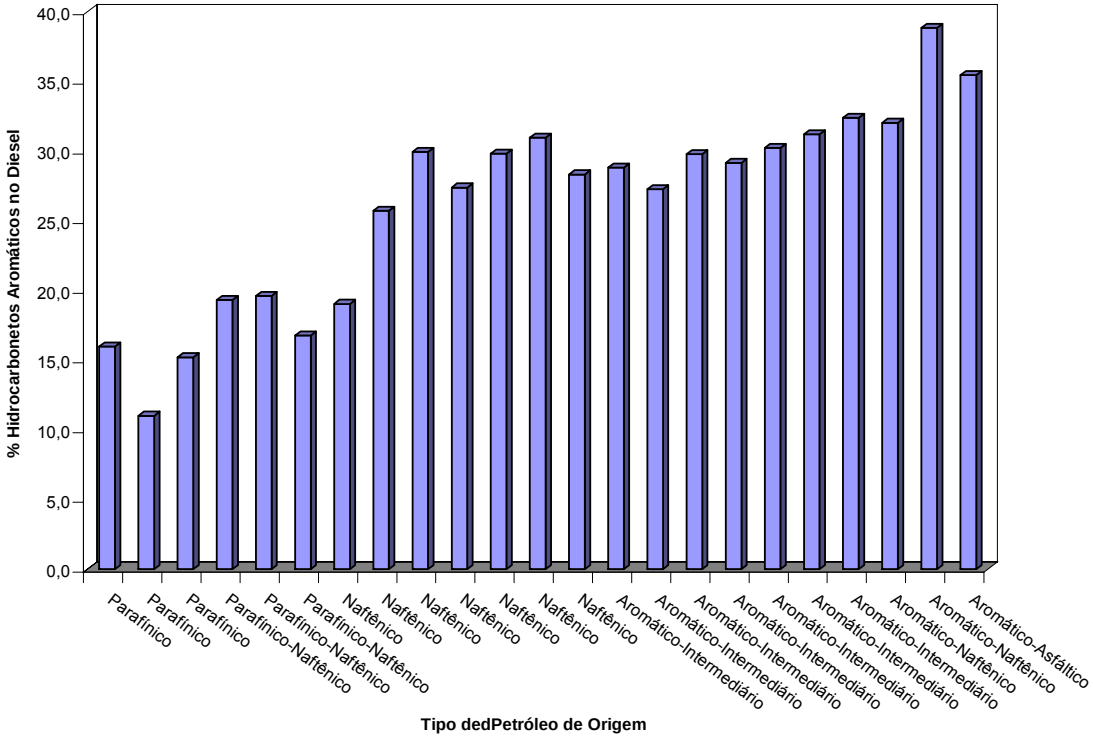


Figura 4.13 Ocorrência de hidrocarbonetos em óleo diesel na faixa de 230 °C-375°C

A Tabela 4.24 mostra valores médios, mínimos e máximos para estes hidrocarbonetos, observando-se uma faixa ampla de ocorrência dos parafínicos – desde 3,1% até 57,7% - para petróleos do tipo aromático-asfálticos e parafínicos respectivamente. As Tabelas 4.25 a 4.27 foram construídas, tal como para o querosene, a partir da ocorrência dos hidrocarbonetos em faixas estreitas de destilação, associadas às temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos. Novamente, verifica-se uma grande variação nas quantidades de cada hidrocarboneto na fração e, em menor proporção, em cada classe em separado.

Tabela 4.24 Faixas de ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em diesel

	Porcentagem em massa						
	Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos	Mono-Aromáticos	Di-Aromáticos	Tri-Aromáticos	Tetra-Aromáticos
Média	26,1	44,8	25,7	10,2	11,9	3,5	0,2
Minimo	3,1	27,4	9,8	3,6	4,6	1,4	0,0
Máximo	57,7	66,2	38,8	13,8	19,4	7,0	0,6

Tabela 4.25 Ocorrências de hidrocarbonetos em diesel

		Porcentagem em massa																	
		Parafínicos Normais e ramificados						Naftênicos e Alquil- Naftênicos						Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos					
		Temperatura ^{O}C																	
		230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375
		Número de átomos de carbono na cadeia parafínica																	
Óleo	Tipo	14	15	16	17 a 19	20	21 a 22	8 / 7 e Dec	9 a 10 / 8 a 9	11 / 10	12 / 11	13 a 14 / 12 a 13	15 a 17 / 14 a 16	6	7	8 a 9	10 a 11	12 a 13	14 a 16
861	Parafínico	3	3,8	6	5,8	5	5,1	5,7	8	9,1	6,9	5,8	6	2,2	3,9	5,9	5,4	5,4	5,4
811	Parafínico	7	5,7	9	10,9	5,6	19,5	4,9	3,8	4,8	5,2	2,9	9,1	1,2	1,1	1,7	2,2	1,3	3,5
757	Parafínico	10,6	5,3	5,8	4,7	4,7	11,5	8,4	4,4	4,9	4,4	4,5	13,7	2,8	1,6	1,9	2	2,1	5,6
668	Parafínico-Naftênico	4,7	4,5	7,4	8,2	5,8	12	6,4	5,1	5,4	4,7	4,1	10,8	2,4	2,3	3,1	2,6	2,3	6,7
909	Naftênico	3,4	3,4	9,9	4,3	8,6	7,1	5,2	5,2	12,2	6,1	12,1	12,1	1,5	1,5	4,3	2,7	5,3	6,5
718	Naftênico	3,1	4,1	4,8	5,4	3,2	5,6	4,7	7,3	6,4	7	6,2	13,7	1,9	3,4	3	3,8	4,1	9,5
826	Naftênico	5,1	4,1	4,5	4,1	3,8	4,1	8	5,6	4,8	5,3	7	9	4,3	3,6	3,6	4,2	6,7	7,5
666	Naftênico	7	1,8	1,8	1,8	4,3	7,7	11,2	2,4	2,4	2,4	7,8	18,8	4,6	1,3	1,3	1,3	5,5	13,3
926	Aromático-Intermediário	3,2	2,5	2,6	4	1,1	2,2	7,2	5,3	4,4	8,8	4,2	12,5	3,8	3,5	3,4	7,8	4,3	14,5
869	Aromático-Intermediário	6,2	3,2	5,2	2,7	3,3	-	16,5	6,9	10	6,5	8,6	-	7,2	3,8	6,4	4,7	6,7	-
669	Aromático-Intermediário	4,5	3,7	4,6	3,6	4,1	3,8	8,5	6,1	6,6	6	8,7	9,8	3,4	3	3,9	3,8	6	7,2
905	Aromático-Naftênico	1,2	1,2	2	1,8	1,5	-	9	9	16,6	15,9	15,8	-	1,2	1,2	5,3	6,9	7,8	-
787	Aromático-Naftênico	1,5	3	1,4	1,2	0,7	1,9	6,3	12,3	6,3	6,1	5,6	18,4	1,6	4,7	3,3	3,6	4	14,8
849	Aromático-Asfáltico	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7	1,9	7,9	7,5	6,8	8,5	5	16,3	2,4	3,2	3,8	5,7	4	16,4

Tabela 4.26 Ocorrências de hidrocarbonetos por classe em diesel

		Porcentagem em massa																	
		Parafínicos Normais e ramificados						Naftênicos e Alquil- Naftênicos						Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos					
		Temperatura ^{O}C																	
		230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375
		Número de átomos de carbono na cadeia parafínica																	
Petróleo	Tipo	14	15	16	17 a 19	20	21 a 22	8 / 7 e Decalina	9 a 10 / 8 a 9	11 / 10	12 / 11	13 a 14 / 12 a 13	15 a 17 / 14 a 16	6	7	8 a 9	10 a 11	12 a 13	14 a 16
861	Parafínico	10,5	13,4	20,9	20,1	17,5	17,6	13,8	19,3	21,9	16,7	13,9	14,4	7,7	13,8	21,1	19,1	19	19,3
811	Parafínico	12,1	9,9	15,6	18,8	9,8	33,7	15,9	12,4	15,7	16,8	9,4	29,8	11,1	10,1	15,4	19,7	11,9	31,8
757	Parafínico	25,0	12,4	13,7	11,0	11,0	27,0	20,8	10,9	12,1	11,0	11,1	34,1	17,3	9,8	12,1	12,3	13,2	35,2
668	Parafínico-Naftênico	11,0	10,7	17,3	19,3	13,5	28,2	17,5	13,9	14,8	12,9	11,3	29,5	12,3	12,0	16,0	13,4	11,7	34,5
718	N aftênico	12,0	15,6	18,4	20,4	12,3	21,3	10,3	16,1	14,2	15,4	13,6	30,3	7,4	13,0	11,8	14,9	16,0	36,9
666	Naftênico	28,9	7,3	7,3	7,3	17,5	31,6	25,0	5,2	5,2	5,2	17,5	41,9	16,7	4,8	4,8	4,8	20,2	48,7
826	Naftênico	19,7	15,9	17,6	16,1	14,7	15,9	20,2	14,0	12,0	13,3	17,7	22,8	14,5	12,1	11,9	14,1	22,5	25,0
909	Naftênico	10,4	10,4	30,7	13,3	13,3	21,8	11,1	11,1	26,1	12,9	12,9	25,8	7,6	7,6	22,4	14,0	14,0	34,4
869	Aromático Intermediario	30,3	15,4	25,1	13,3	16,0	-	34,0	14,2	20,7	13,5	17,7	-	25,0	13,2	22,2	16,3	23,2	-
669	Aromático Intermediario	18,6	15,4	19,0	14,6	16,8	15,7	18,7	13,3	14,4	13,2	19,0	21,4	12,4	11,1	14,1	13,7	22,2	26,5
905	Aromático-Naftênico	15,5	15,5	26,2	23,0	19,7	-	13,5	13,5	25,1	24,0	23,9	-	5,5	5,5	23,6	30,9	34,6	-
787	Aromático-Naftênico	15,6	31,2	14,4	12,4	7,5	19,0	11,5	22,3	11,5	11,0	10,2	33,5	5,1	14,8	10,3	11,4	12,4	46,1
849	Aromático-Asfáltico	11,3	11,9	11,7	15,2	13,9	36,1	15,2	14,4	13,1	16,4	9,6	31,3	6,8	9,1	10,6	16,1	11,2	46,2

Tabela 4.27 Faixas de ocorrências de hidrocarbonetos em diesel

	Porcentagem em massa																	
	Parafínicos Normais e ramificados						Naftênicos Alquil- Naftênicos						Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos					
	Temperatura ^{O}C																	
	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375	230 a 250	250 a 275	275 a 300	300 a 330	330 a 350	350 a 375
	Número de átomos de carbono na cadeia parafínica																	
	14	15	16	17 a 19	20	21 a 22	8	9 a 10	11	12	13 a 14	15 a 17	6	7	8 a 9	10 a 11	12 a 13	14 a 16
							7 e Decalina	8 a 9	10	11	12 a 13	14 a 16						
Média no Diesel	4,3	3,8	4,6	4,4	3,5	5,9	7,3	6,5	6,5	6,6	6,5	12,6	2,8	2,9	3,4	4,0	4,4	9,1
Minimo no Diesel	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,9	3,1	2,4	2,4	2,4	2,9	6,0	0,8	1,1	0,8	1,3	1,3	3,5
Máximo no diesel	10,6	7,9	10,3	13,6	8,6	19,5	16,5	12,3	16,6	15,9	15,8	19,0	7,2	4,9	6,4	7,8	7,8	16,4
Média na Classe de HC	16,8	15,9	17,8	17,6	13,1	21,2	16,5	14,4	14,6	14,8	14,3	28,4	10,9	11,3	13,8	15,6	17,1	34,6
Minimo na Classe de HC	5,5	9,2	10,2	9,4	7,0	9,9	7,2	8,9	8,6	9,2	9,4	14,4	5,1	5,5	8,2	9,9	11,2	19,3
Máximo na Classe de HC	30,4	31,2	27,0	31,7	23,6	36,1	34,0	22,3	25,1	24,0	23,9	41,9	25,0	20,9	23,6	30,9	34,6	48,7

4.8 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE GASÓLEOS DE VÁCUO

A Tabela 4.28 mostra a ocorrência das diversas classes de hidrocarbonetos em gasóleos de vácuo na faixa de ebulição de 380 ^{o}C a 550°C, obtidos por CG-MS, para diversos dos petróleos estudados. Não se observou correlação entre as quantidades de cada classe com os tipos de petróleos de origem. De forma geral, predominam os hidrocarbonetos naftênicos, para qualquer que seja o tipo de petróleo. Verifica-se que a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos cresce para os petróleos do tipo aromáticos, Figura 4.14, em especial para os aromáticos poli-nucleares, notadamente nos petróleos aromático-asfálticos. O total desses hidrocarbonetos pode alcançar cerca de 30% para os petróleos dessa natureza química. Observou-se tendência de decréscimo das porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos, para petróleos desde o tipo parafínico até o tipo aromático-asfáltico, de forma ainda mais acentuada do que para o diesel. A Tabela 4.29 mostra valores médios, mínimos e máximos para estes hidrocarbonetos, observando-se uma faixa ampla de ocorrência dos parafínicos – desde 1,7% até 46,9% - para os petróleos do tipo aromático-asfálticos e parafínicos, respectivamente. As Tabelas 4.30 a 4.32 foram construídas, tal como para as outras frações, a partir da ocorrência dos hidrocarbonetos em faixas estreitas de destilação, associando-as às temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos. Novamente, verifica-se uma grande variação nas quantidades dos hidrocarbonetos prováveis de ocorrer naquela temperatura, mesmo para cada classe em separado.

As Tabelas 4.32 a 4.35 e as Figuras 4.15 e 4.16 mostram a ocorrência de aromáticos, mono e poli, e de compostos sulfurados em gasóleos, por faixa de ebulição. Entre os aromáticos, ainda ocorre o predomínio dos mono-aromáticos, salvo para as frações de ponto de ebulição entre 450 ^{o}C e 500°C, em petróleos de natureza aromática, principalmente asfáltica, onde ocorre leve predomínio dos di-aromáticos. Nesta faixa de temperatura, aumenta fortemente a presença de compostos sulfurados.

Tabela 4.28 Ocorrências de tipos de hidrocarbonetos em gasóleos

Petróleo	^{o}API	Tipo	Parafi-nicos % massa	Naftên-icos % massa	Aro-máticos % massa	Mono-Aromáticos % massa	Di-Aromá-ticos % massa	Tri-Aromá-ticos % massa	Tetra-Aro-máticos % massa
757	45,6	Parafínico	27,9	50,9	19,5	9,8	5,1	3,1	1,5
811	36,5	Parafínico	46,9	37,7	14,4	6,4	4,3	2,3	1,3
668	29,5	Parafínico-Naftênico	30,2	44,7	22,9	9,5	7,8	3,9	1,7
718	28,3	Naftênico	11,5	51,6	32,7	13,3	9,6	6,2	3,6
826	26,9	Naftênico	9,9	46,7	37,4	15,4	10,3	6,9	4,8
666	28,0	Naftênico	10,9	50,7	34,1	14,2	9,7	6,4	3,8
777	24,9	Aromático-Intermediário	5,4	50,5	38,7	16,6	11,9	6,7	3,6
669	32,6	Aromático-Intermediário	10,1	50,3	35,4	14,5	10,9	6,7	3,3
787	17,8	Aromático-Naftênico	1,7	51,8	41,8	15,3	13,8	8,4	4,4
719	21,7	Aromático-Natênico	26,5	45,6	24,6	6,6	11,2	6,8	0,0
849	13,2	Aromático-Asfáltico	2,7	47,4	40,3	13,2	13,8	8,9	4,4

Tabela 4.29 Faixa de ocorrência de tipos de hidrocarbonetos em gasóleos

	Parafinicos % massa	Naftênicos % massa	Aro-máticos % massa	Mono-Aromáticos % massa	Di-Aromáticos % massa	Tri-Aromáticos % massa	Tetra-Aromáticos % massa
Média	15,1	48,1	31,9	12,3	10,1	6,4	3,0
Mínimo	1,7	29,1	12,7	3,3	4,3	2,3	0,0
Máximo	46,9	59,5	42,8	18,2	17,4	13,7	6,1

Tabela 4.30 Ocorrências de hidrocarbonetos em gasóleos

			Porcentagem em massa											
			Parafínicos Normais e ramificados				Naftênicos Alquil- Naftênicos				Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos			
			Temperatura ^{O}C											
			360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550
			Número de átomos de carbono na cadeia parafínica											
Óleo	^{o}API	Tipo	22 a 24	25a 29	30 a 36	acima de 36	15 a 17	Acima de 23	-	-	15 a 18	Acima de 18	-	-
							14 a 16	Acima de 22	-	-				
757	45,6	Parafínico	13,9	5,9	4,9	3,2	16,7	9,2	10,7	14,3	6,8	3,7	3,7	5,2
811	36,5	Parafínico	18,2	15,1	8,9	4,6	8,5	9,7	10,3	9,2	3,3	3,5	3,6	4
668	29,5	Parafínico-Naftênico	9,7	7,2	9,2	4	8,7	10,1	10,8	15	5,4	4,3	4,8	8,4
718	28,3	Naftênico	4,1	3,9	3	0,6	10,1	12,4	14,5	14,6	7	7,2	8,8	9,8
826	26,9	Naftênico	3,6	4	1,9	0,4	8	13,3	11	14,3	6,7	10,2	8,1	12,5
666	28,0	Naftênico	4,3	3,8	2,4	0,5	10,3	12,8	13,1	14,5	7,3	8	8,4	10,4
777	24,9	Aromático-	2,5	1,8	1,1	-	10	12,9	16,4	11,2	8,2	9,1	11,6	9,9
669	32,6	Aromático-	3	4	2,7	0,3	7,7	15,8	15	11,8	5,7	10,6	9,7	9,4
787	17,8	Aromático-Naftênico	1,1	0,6	-	-	11,2	12,1	20,4	8,2	8,9	9,6	15,9	7,4
719	21,7	Aromático-Naftênico	2,5	2,4	1,2	-	9,1	14,1	17,5	9,4	7,2	9,7	13,1	9
849	13,2	Aromático-Asfáltico	1,3	1	0,3	0,3	10,6	18,3	9,3	9,3	10,7	13,5	8,1	8,1

Tabela 4.31 Ocorrências de hidrocarbonetos por classes em gasóleos

			Porcentagem em massa											
			Parafínicos Normais e ramificados				Naftênicos Alquil- Naftênicos				Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos			
			Temperatura ^{O}C											
			360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550
			Número de átomos de carbono na cadeia parafínica											
Óleo	°API	Tipo	22 a 24	25 a 29	30 a 36	acima de 36	15 a 17	Acima de 23	-	-	15 a 18	Acima de 18	-	-
							14 a 16	Acima de 22	-	-				
757	45,6	Parafínico	49,8	21,1	17,5	11,6	32,8	18,1	21,1	28,1	35,0	19,2	19,1	26,8
811	36,5	Parafínico	38,9	32,2	19,0	9,9	22,6	25,8	27,3	24,3	22,8	24,2	25,0	28,0
668	29,5	Parafínico-Naftênico	32,0	24,0	30,6	13,4	19,5	22,7	24,2	33,6	23,5	18,7	21,1	36,7
718	28,3	Naftênico	35,9	33,6	25,8	4,8	19,6	24,0	28,0	28,4	21,4	22,0	26,7	29,8
826	26,9	Naftênico	36,5	40,7	19,0	3,8	17,2	28,5	23,6	30,7	17,8	27,1	21,6	33,5
666	28,0	Naftênico	38,9	34,8	21,7	4,6	20,4	25,2	25,8	28,6	21,6	23,5	24,6	30,4
669	25,0	Aromático-	30,0	39,6	27,2	3,1	15,4	31,4	29,8	23,5	16,1	29,9	27,5	26,5
777	24,9	Aromático-	47,0	33,3	19,7	-	19,8	25,5	32,5	22,2	21,1	23,5	29,9	25,6
787	17,8	Aromático-Naftênico	66,8	33,2	-	-	21,5	23,3	39,3	15,8	21,4	22,9	38,1	17,6
719	21,7	Aromático-Naftênico	40,3	39,5	20,2	-	18,2	28,2	34,9	18,7	18,5	24,8	33,6	23,1
849	13,2	Aromático-Asfáltico	45,9	35,5	9,3	9,3	22,3	38,5	19,6	19,6	26,5	33,6	20,0	20,0

Tabela 4.32 Faixa de ocorrência de hidrocarbonetos em gasóleos

	Porcentagem em massa											
	Parafínicos Normais e ramificados				Naftênicos Alquil- Naftênicos				Alquil-benzenos e Alquil-Naftalenos			
	Temperatura ^{O}C											
	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550
	Número de átomos de carbono na cadeia parafínica											
	22 a 24	25a 29	30 a 36	>36	15 a 17	> 23	-	-	15 a 18	> 18	-	-
					14 a 16	> 22	-	-				
Média no Gasóleo	5,6	4,9	3,2	2,1	10,3	14,1	14,3	11,8	7,3	8,8	9,4	8,5
Mínimo no Gasóleo	1,1	0,6	0,3	0,3	5,9	6,5	7,6	7,5	3,3	3,5	3,6	4,0
Máximo no Gasóleo	18,2	15,1	9,2	4,6	16,7	23,8	27,5	22,6	14,2	20,1	22,0	15,6
Média na Classe de HC	40,8	34,8	20,2	9,0	20,6	27,7	28,1	23,6	21,9	25,5	26,7	26,0
Mínimo na Classe de HC	30,0	21,1	9,3	3,1	15,4	18,1	19,6	15,3	16,1	18,7	19,1	17,6
Máximo na Classe de HC	66,8	51,3	30,6	16,1	32,8	38,5	39,3	33,6	35,0	33,6	38,1	36,7

Tabela 4.33 Ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos

				Porcentagem em Massa				
				Temperatura °C				
Pe-tróleo	°API	Tipo	Aromáticos	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	Total no Gasóleo
757	45,6	Parafínico	Mono	2,8	1,8	2,2	3,1	9,8
			Di	2,3	0,9	0,7	1,1	5,1
			Tri	1,6	0,7	0,4	0,5	3,1
			Tetra	0,2	0,4	0,4	0,5	1,5
811	36,5	Parafínico	Mono	1,2	1,5	1,7	2,0	6,4
			Di	1,1	1,0	1,1	1,2	4,3
			Tri	0,9	0,6	0,4	0,5	2,3
			Tetra	0,1	0,4	0,4	0,3	1,3
718	28,3	Naftênico	Mono	2,3	2,8	3,6	4,6	13,3
			Di	2,8	1,8	2,3	2,6	9,6
			Tri	1,9	1,7	1,4	1,2	6,2
			Tetra	0,0	0,8	1,4	1,4	3,6
826	26,9	Naftênico	Mono	2,4	3,8	3,2	6,1	15,4
			Di	2,1	2,7	2,1	3,4	10,3
			Tri	1,9	2,4	1,2	1,4	6,9
			Tetra	0,3	1,3	1,5	1,7	4,8
666	28	Naftênico	Mono	2,7	3,2	3,4	5,0	14,2
			Di	2,6	2,1	2,3	2,7	9,7
			Tri	2,0	1,8	1,4	1,1	6,4
			Tetra	0,1	0,8	1,3	1,5	3,8
668	29,5	Parafínico-Naftênico	Mono	1,9	1,6	2,0	4,0	9,5
			Di	2,2	1,5	1,6	2,6	7,8
			Tri	1,2	0,8	0,9	1,0	3,9
			Tetra	0,1	0,4	0,4	0,9	1,7
669	25	Aromático-Intermediário	Mono	1,9	4,0	4,6	4,0	14,5
			Di	2,3	3,2	2,7	2,7	10,9
			Tri	1,4	2,6	1,4	1,3	6,6
			Tetra	0,1	0,9	1,0	1,4	3,3
777	24,9	Aromático-Intemediário	Mono	2,7	3,5	5,0	5,3	16,6
			Di	3,4	2,7	3,3	2,6	11,9
			Tri	2,0	2,1	1,6	1,0	6,7
			Tetra	0,1	0,8	1,6	1,1	3,6
787	17,8	Aromático-Naftênico	Mono	2,8	3,0	5,9	3,5	15,3
			Di	3,7	3,1	4,9	2,2	13,8
			Tri	2,3	2,5	2,6	1,0	8,4
			Tetra	0,2	1,0	2,5	0,8	4,4
809	19,9	Aromático-Naftênico	Mono	3,3	2,0	4,4	3,9	13,6
			Di	3,8	1,9	3,3	2,9	11,9
			Tri	2,7	1,7	2,2	1,4	8,1
			Tetra	0,2	0,2	1,7	1,5	3,7
719	21,7	Aromático-Naftênico	Mono	2,7	3,8	5,2	4,3	16,1
			Di	2,9	2,8	3,8	2,4	11,8
			Tri	1,6	2,1	2,1	1,1	7,0
			Tetra	0,0	0,9	1,9	1,1	4,0
817	12,7	Aromático-Asfáltico	Mono	3,1	4,0	3,1	3,1	13,2
			Di	4,6	4,3	2,5	2,5	13,8
			Tri	2,8	3,5	1,3	1,3	8,9
			Tetra	0,1	1,8	2,5	0,0	4,4

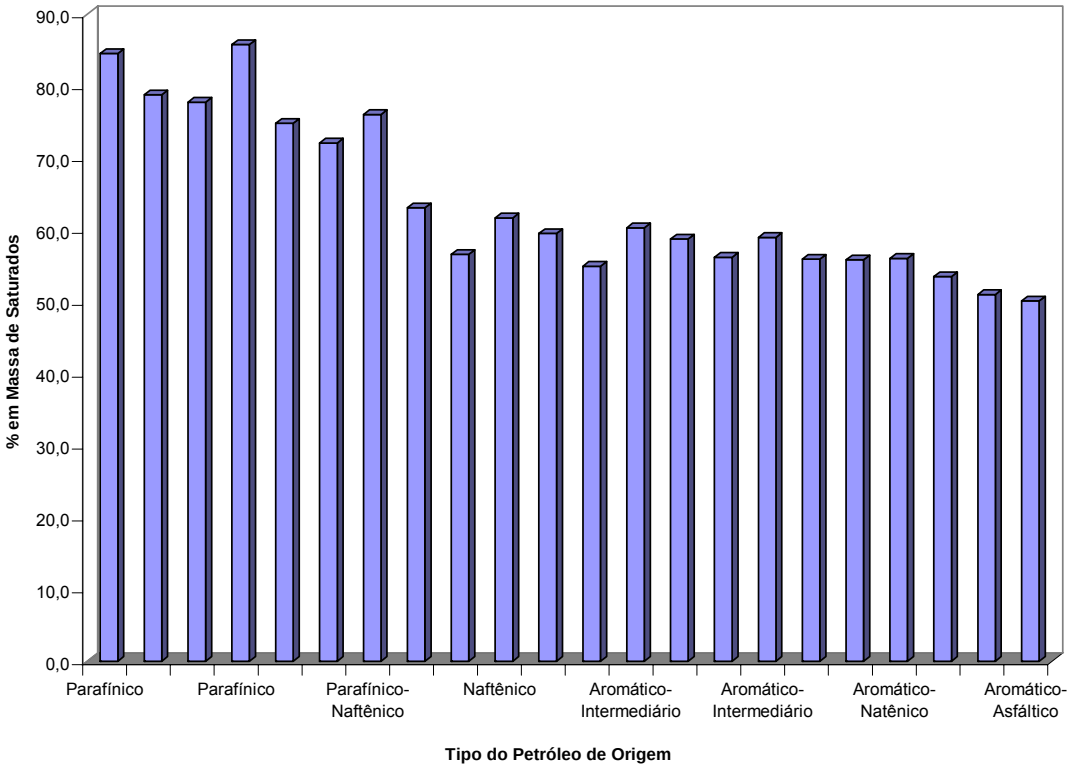


Figura 4.14 Ocorrência de hidrocarbonetos saturados em gasóleos na faixa de 360°C a 550°C

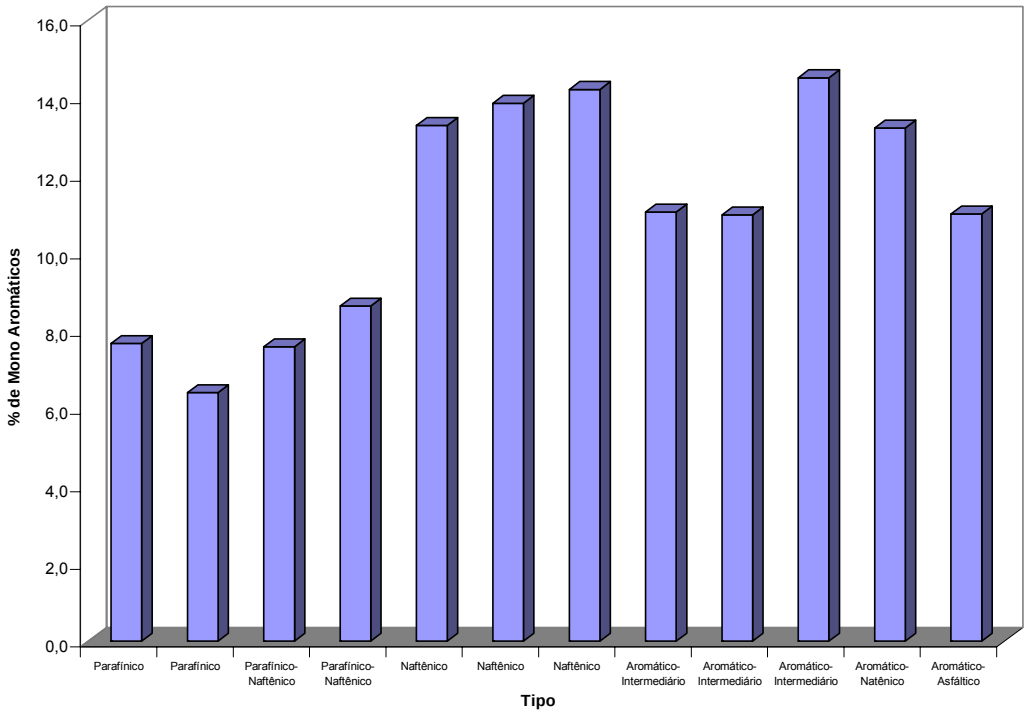


Figura 4.15 Ocorrência de hidrocarbonetos mono-aromáticos em gasóleos na faixa de 360 °C a 550°C

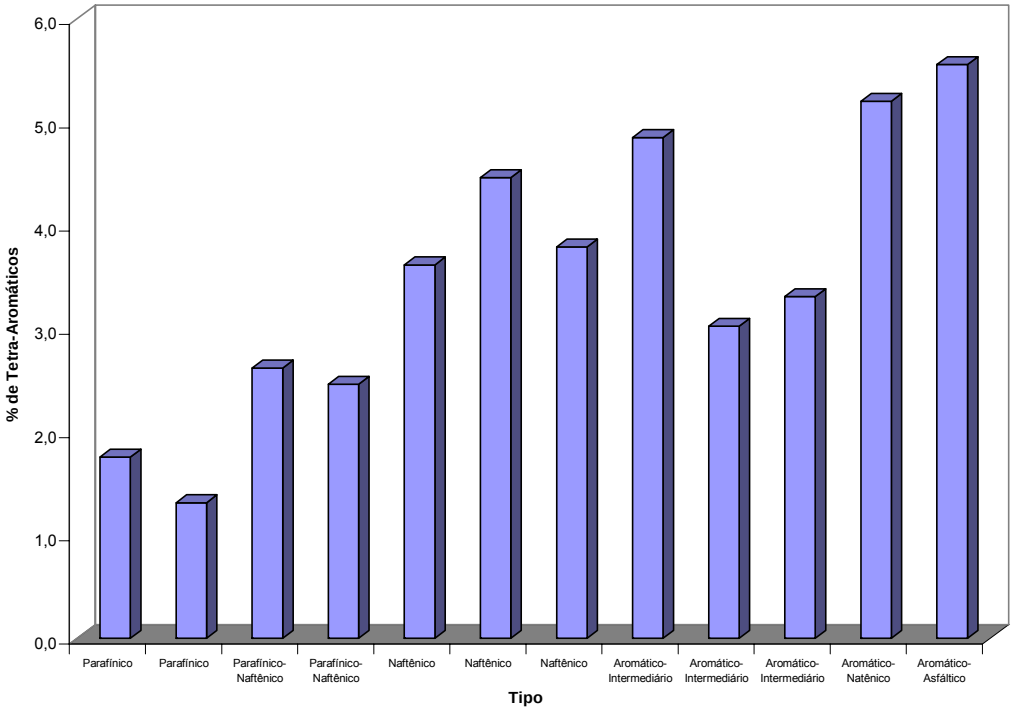


Figura 4.16 Ocorrência de hidrocarbonetos tetra-aromáticos em gasóleos na faixa de 360 °C a 550°C

Tabela 4.34 Ocorrência de compostos sulfurados em gasóleos

			Porcentagem de Compostos Sulfurados em Massa				
			Temperatura °C				
Pe-tróleo	°API	Tipo de Petróleo	360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	Total no Gasóleo
811	36,5	Parafínico	1,0	0,9	1,0	1,5	4,4
757	45,6	Parafínico	2,5	1,7	1,2	1,1	6,5
668	29,5	Parafínico-Naftênico	2,7	1,9	1,6	2,9	9,1
718	28,3	Naftênico	5,7	3,5	3,7	4,1	17,0
826	26,9	Naftênico	6,6	5,4	5,6	6,4	24,0
666	28	Naftênico	5,0	3,7	4,3	4,2	17,2
669	25	Aromático-Intermediário	5,2	4,0	3,8	4,8	17,8
777	24,9	Aromático-Intermediário	6,4	5,0	4,8	5,6	21,8
787	17,8	Aromático-Naftênico	5,5	4,4	4,1	5,3	19,3
809	19,9	Aromático-Naftênico	6,1	4,4	5,6	5,9	22,0
719	21,7	Aromático-Naftênico	6,0	4,3	4,6	5,2	20,1
817	12,7	Aromático-Asfáltico	11,8	8,4	4,7	4,6	29,5

Tabela 4.35 Faixa de ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos e de compostos sulfurados em gasóleos

		Porcentagem em Massa				
		Temperatura °C				
		360 a 400	400 a 450	450 a 500	500 a 550	Total no Gasóleo
Média	Mono	2,5	2,9	3,7	4,1	13,2
	Di	2,8	2,3	2,5	2,4	10,1
	Tri	1,9	1,9	1,4	1,1	6,2
	Poli	0,1	0,8	1,4	1,0	3,3
	Sulfurados	5,4	4,0	3,8	4,3	17,4
Mínimo	Mono	1,2	1,5	1,7	2,0	6,4
	Di	1,1	0,9	0,7	1,1	4,3
	Tri	0,9	0,6	0,4	0,5	2,3
	Poli	0,0	0,2	0,4	0,0	1,3
	Sulfurados	1,0	0,9	1,0	1,1	4,4
Máximo	Mono	3,3	4,0	5,9	6,1	16,6
	Di	4,6	4,3	4,9	3,4	13,8
	Tri	2,8	3,5	2,6	1,4	8,9
	Poli	0,3	1,8	2,5	1,7	4,8
	Sulfurados	11,8	8,4	5,6	6,4	29,5

4.9 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE VÁCUO

A Tabela 4.36 mostra os dados de porcentagem em massa de carbono saturado e carbono aromático, obtidos por ressonância magnética nuclear, para resíduos de diferentes faixas de ebulição. Também constam dados de relação carbono/hidrogênio, teor de enxofre total e de nitrogênio total, todos em massa.

Verifica-se, de forma geral, que, a partir de 500°C, cresce de forma acentuada o teor de carbono aromático, para qualquer que seja o tipo de petróleo, porém, nem sempre, de forma proporcional aos valores existentes nas frações a partir de 360°C. Esse crescimento é de cerca de 50% para os petróleos parafínicos e parafínicos-naftênicos, e de cerca de 20% para os demais petróleos. O porcentual alcançado para o carbono aromático varia de 16,4% para resíduos com menor ponto de ebulição, representando um corte maior do petróleo, até 36,7% em massa para resíduos mais curtos e mais pesados, em petróleos do tipo parafínico e aromático-naftênico, respectivamente.

Deve ser observado, como feito por autores como Lee et alii (1986) e Altgelt e Boduszynski (1994), que há uma diferença importante entre a porcentagem de carbono aromático, denominada aromaticidade, e a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, definida como o total de substâncias que tenham ao menos um anel aromático. Teores de carbono aromático em torno de 16 e 35% podem corresponder, segundo Lee et alii (1986), dependendo do tamanho da cadeia parafínica associada, respectivamente, a cerca de 30% e 60%, de hidrocarbonetos aromáticos. Isto mostra que a presença destes hidrocarbonetos nas frações residuais é bastante elevada, principalmente os poli-aromáticos. Há boa correlação entre a porcentagem de carbono aromático e o tipo de petróleo de origem, Figura 4.17.

Há predomínio do teor de carbono saturado em todos os casos, porém ocorre importante diferença entre a porcentagem de carbono aromático nos resíduos de petróleos do tipo parafínico e parafínico-naftênico e os do tipo aromático. Estas diferenças são mais acentuadas para os resíduos mais leves, conhecidos como resíduos atmosféricos, RAT, e menores para os resíduos mais pesados, conhecidos como resíduos de vácuo, RV. Isto se deve a que nos resíduos mais pesados se concentram os asfaltenos, que ocorrem em maiores valores nos petróleos aromáticos asfálticos, crescendo em conseqüência o teor de carbono aromático.

Resíduos com elevados teores de carbono aromático, especialmente do tipo poli-aromáticos e com elevados teores de asfaltenos geram elevados teores de coque, com baixos níveis de conversão em frações mais leves. Isso se constitui em importante indicador para a seleção de cargas para as unidades de craqueamento catalítico e de coqueamento retardado. Há uma boa indicação da ocorrência de asfaltenos e de carbono aromático pela relação $^{o}API/(A/B)$ proposta para a caracterização. Isto pode ser visto na Tabela 4.36 e pelas Figura 4.18 e 4.19, as quais mostram a variação do teor de carbono aromático e de asfaltenos com esta relação, o que permite classificar o tipo de resíduo segundo o tipo de átomo de carbono predominante e o teor de asfaltenos.

A relação carbono-hidrogênio varia entre 6,2 e 9,0, respectivamente, para o resíduo mais leve do petróleo parafínico e para o resíduo mais pesado do petróleo aromático-naftênico.

Tabela 4.36 Carbono Aromático e Saturado em Resíduos

Petróleo	Tipo	°API	Tempe-ratura Inicial °C	Asfaltenos insolúveis em heptano	°API	Enxofre %massa	Nitro-gênio %massa	°API/(A/B)	C/H	Carbono Aromático	Carbono Saturado
811	Parafinico	36,5	349	0,5	27,5	0,10	0,20	10,54	6,44	11,08	88,92
		36,5	407	0,5	25,5	0,10	0,30	9,72	6,44	11,68	88,32
		36,5	509	0,5	21,8	0,12	0,46	8,18	6,68	16,4	83,6
		36,5	544	0,5	20,3	0,14	0,47	7,55	6,84	16,39	83,61
964	Parafínico	43	395	0,65	25,6	0,18	-	9,91	7,12	13	87
		43	537	1,4	20,2	0,22	0,21	7,64	6,84	20,7	79,3
		43	600	3,2	15,1	0,26	0,31	5,67	6,56	24,2	75,8
1021	Parafinico-Naftênico	30,6	400	2,72	19,6	0,41	0,36	7,41	-	17,41	82,59
		30,6	497	4,74	16,5	0,50	0,53	6,13	-	23,26	76,74
		30,6	517	4,71	15,3	-	-	5,66	-	24,02	75,98
		30,6	553	6,02	13,4	0,54	-	4,93	-	23,84	76,16
826	Naftênico	26,9	394	7,5	11,7	0,86	0,78	4,38	7,34	30,58	69,42
		26,9	493	12	8,6	0,95	1,05	3,16	7,68	29,94	70,06
		26,9	548	15	5,3	0,96	1,30	1,92	7,89	34,37	65,63
954	Naftênico	25,3	399	3,3	13,3	0,69	0,29	4,99	-	21,6	78,4
		25,3	483	5,6	10,6	0,76	0,63	3,93	-	25,4	74,6
		25,3	547	8,4	7,7	0,78	0,51	2,79	-	28,4	71,6
927	Aromático-Interme-diário	23,1	402	5,5	11,5	0,86	0,59	4,29	7,41	26,2	73,8
		23,1	498	8,5	8,7	0,94	0,80	3,20	7,76	28,9	71,1
		23,1	532	9,4	7,3	0,93	0,81	2,66	7,90	31	69
		23,1	549	11	6,9	0,92	0,86	2,49	8,18	31,8	68,2
926	Aromático-Interme-diário	22,8	397	3,7	12,5	0,94	0,60	4,70	7,39	25,4	74,6
		22,8	503	10	9,5	1,04	0,69	3,52	7,67	25,5	74,5
		22,8	536	11,7	8,5	1,02	0,84	3,11	7,82	32,9	67,1
		22,8	563	12,5	6,8	1,00	1,06	2,47	7,87	32,3	67,7
809	Aromático-Naftênico	19,9	350	4,5	11,9	0,92	0,75	4,44	7,59	29,72	70,28
		19,9	390	5,2	10,9	0,93	0,81	4,05	7,88	31,02	68,98
		19,9	507	8,2	7,6	0,97	1,07	2,78	8,14	30,58	69,42
		19,9	545	12	6,0	0,96	1,17	2,18	8,49	36,68	63,32
952	Aromático-Naftênico	16,8	505	4	8,7	0,79	0,65	3,19	7,79	28,2	71,8
		16,8	549	5,4	7,7	0,81	0,70	2,80	7,85	30,5	69,5
1056	Aromático-Naftênico	14,7	408	3,94	11,9	0,64	0,57	4,43	7,72	25,6	74,4
		14,7	466	4,07	10,7	0,67	0,70	3,96	7,86	24,9	75,1
		14,7	513	4,66	10,0	0,73	0,72	3,68	8,00	30	70
		14,7	563	6,11	8,6	0,76	0,83	3,13	7,95	29	71,1

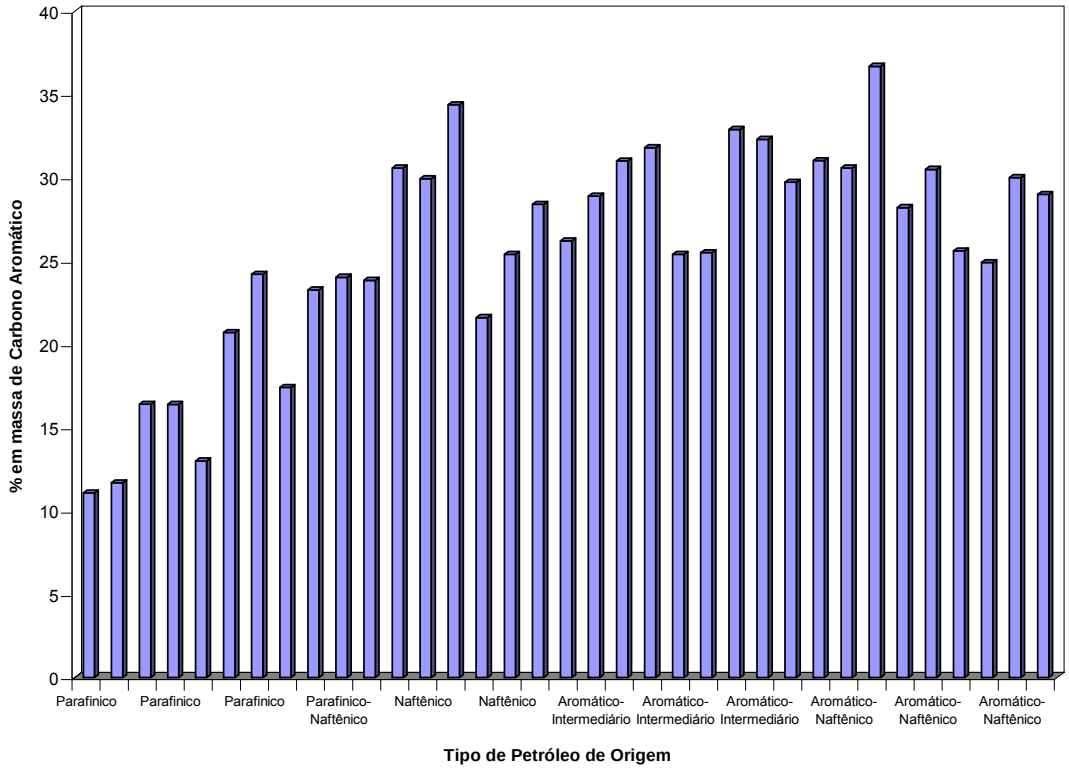


Figura 4.17 Ocorrência de carbono aromático em resíduos na faixa de 360°C$^+$

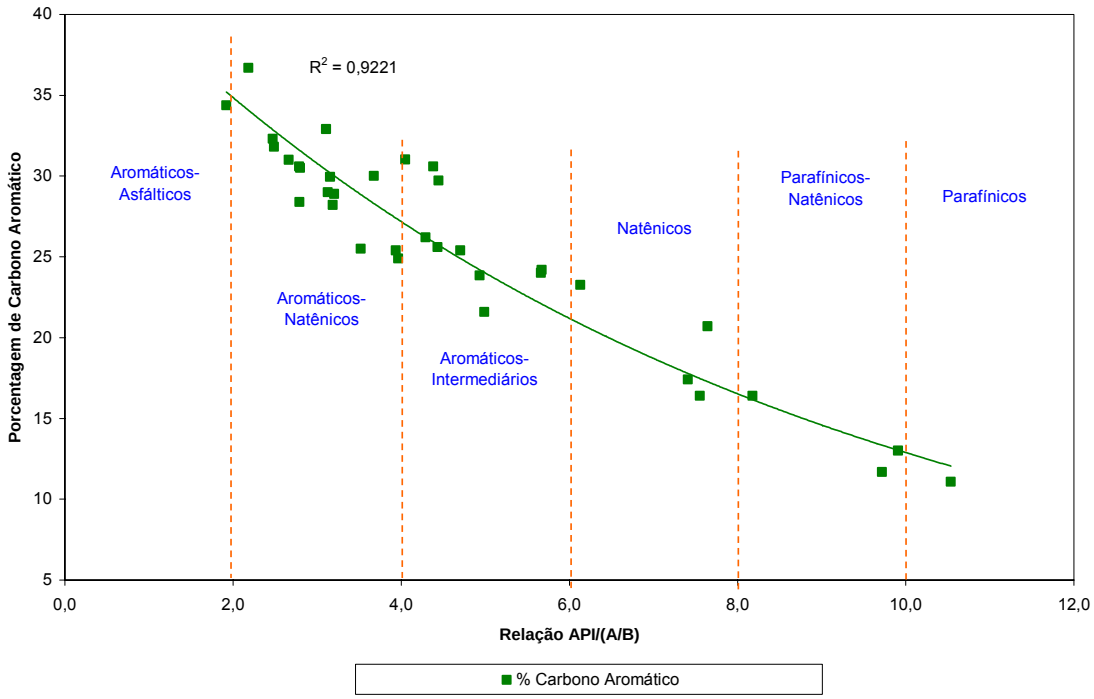


Figura 4.18 Variação do teor de carbono aromático em resíduos na faixa de 360°C$^+$com a relação °*API/(A/B)* de acordo com o tipo de petróleo

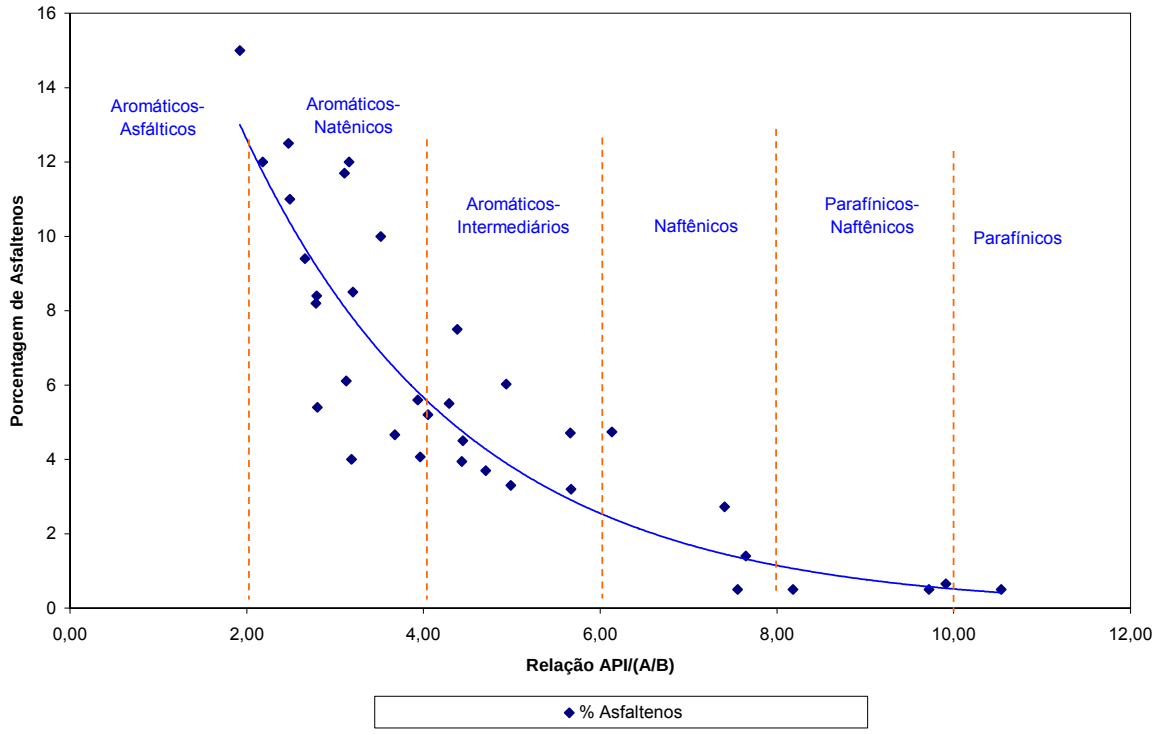


Figura 4.19 Variação do teor de asfaltenos em resíduos na faixa de 360°C+com a relação °API/(A/B) de acordo com o tipo de petróleo

4.10 OCORRÊNCIA DOS TIPOS DE HIDROCARBONETOS NAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO

As Figuras 4.20 a 4.25 mostram a variação das porcentagens de hidrocarbonetos com a temperatura de ebulição para as seis classes de petróleo propostas por Tissot e Welthe (1978). Verifica-se que a tendência de predomínio de um tipo é consistente com a evolução da temperatura de ebulição, até cerca de 400°C. Quanto mais elevada for a temperatura de ebulição, maior a diversidade e complexidade dos compostos que ocorrem nas frações, e maior a dificuldade para caracterizá-las. Não se observa teor elevado de carbono aromático mesmo nas frações mais pesadas de petróleos de qualquer tipo, o que é explicado pela presença de compostos nafteno-aromáticos condensados ligados a cadeias parafínicas.

A variação da porcentagem de hidrocarbonetos poli-aromáticos em frações de gasóleo é uma diferença importante a se anotar na composição dos diversos tipos de petróleo. Petróleos mais leves, dos tipos parafínico e parafínico-naftênico,

apresentam variação entre 2% e 10% e entre 5% e 15%, respectivamente, enquanto que para petróleos naftênicos e aromáticos em geral, estes valores variam de 5% a 20% e até 12% a 30%, respectivamente. Isto torna desaconselhável a aplicação de diversos modelos propostos para cálculo da composição dessas frações.

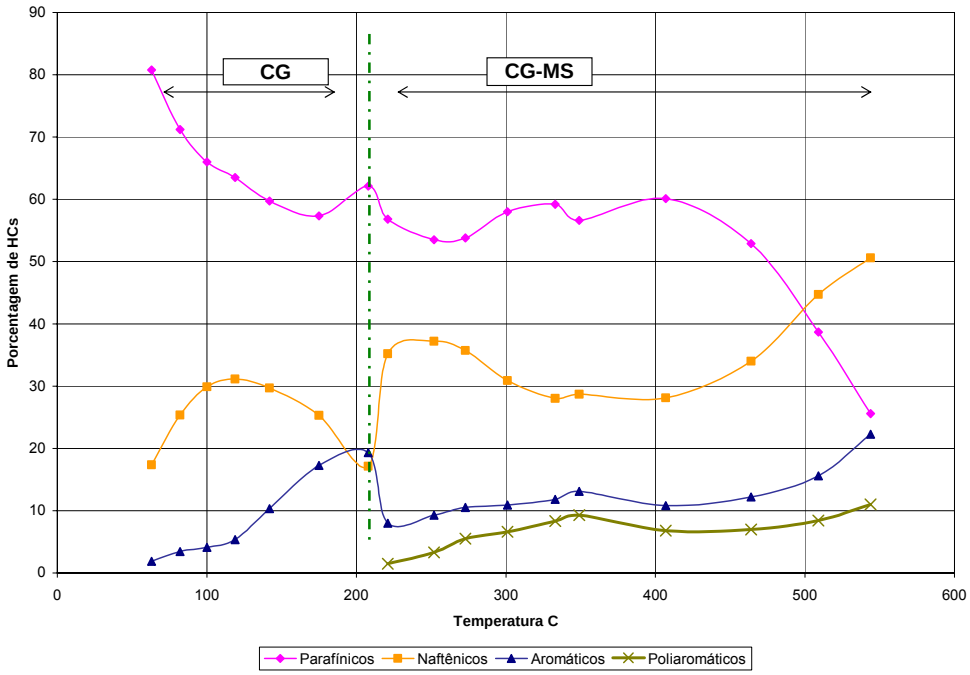


Figura 4.20 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo parafínico (811)

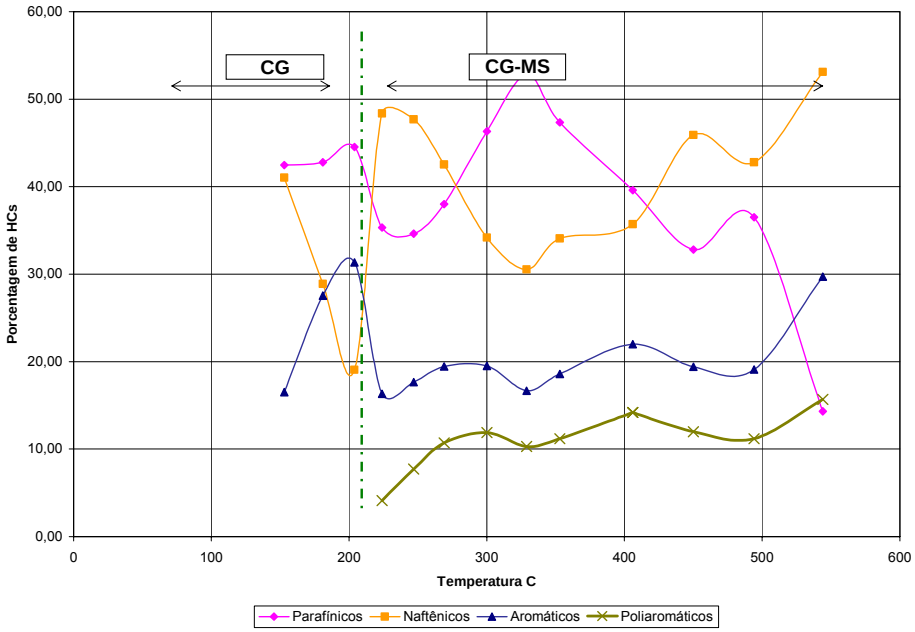


Figura 4.21 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo parafínico-naftênico (668)

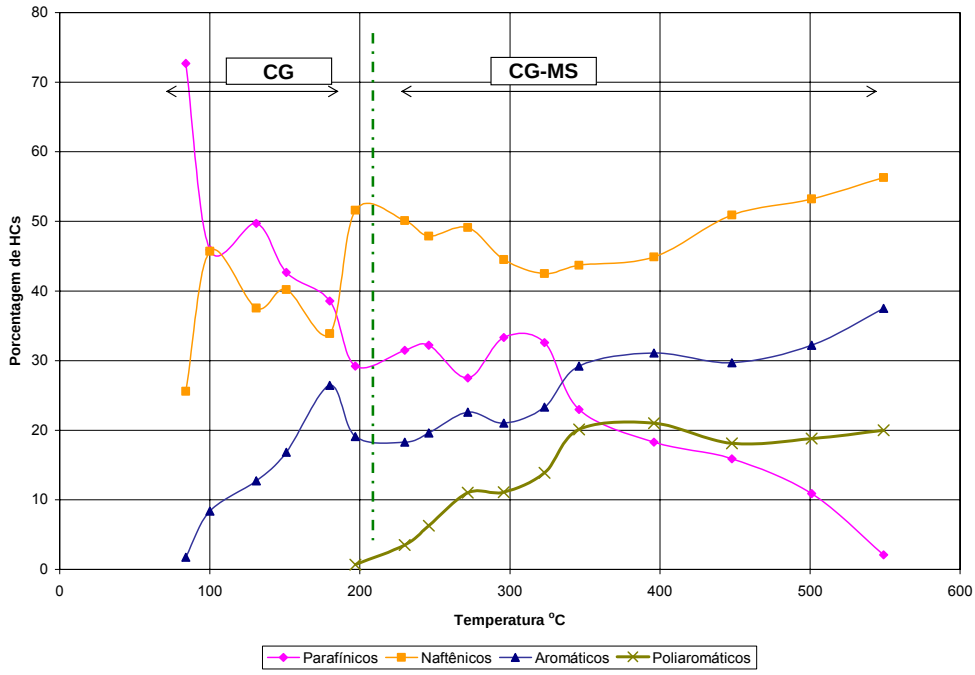


Figura 4.22 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo naftênico (718)

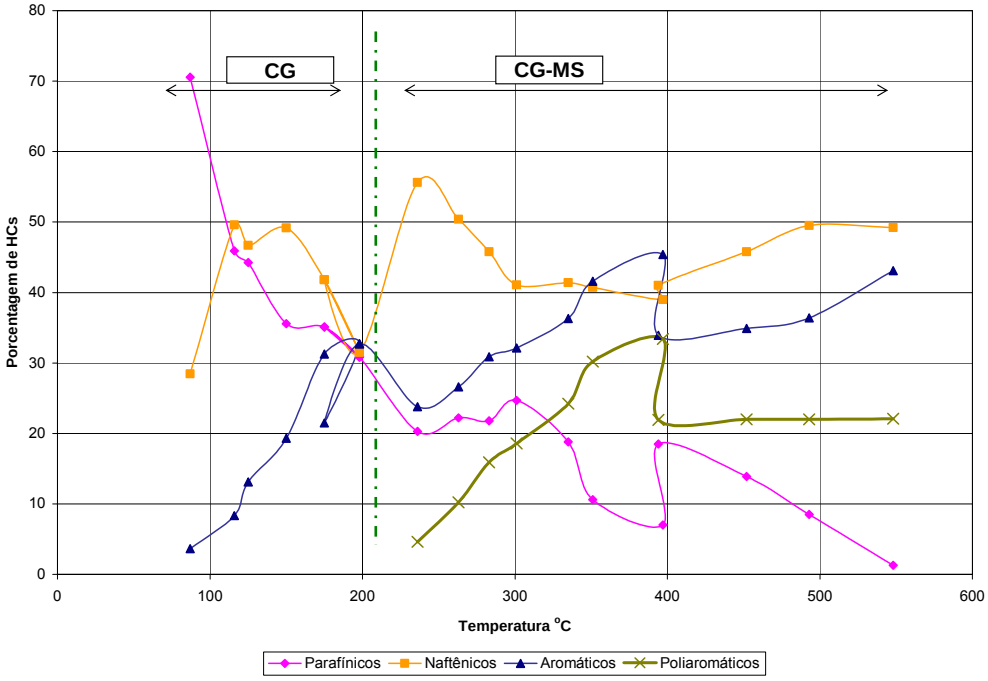


Figura 4.23 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-intermediário (926)

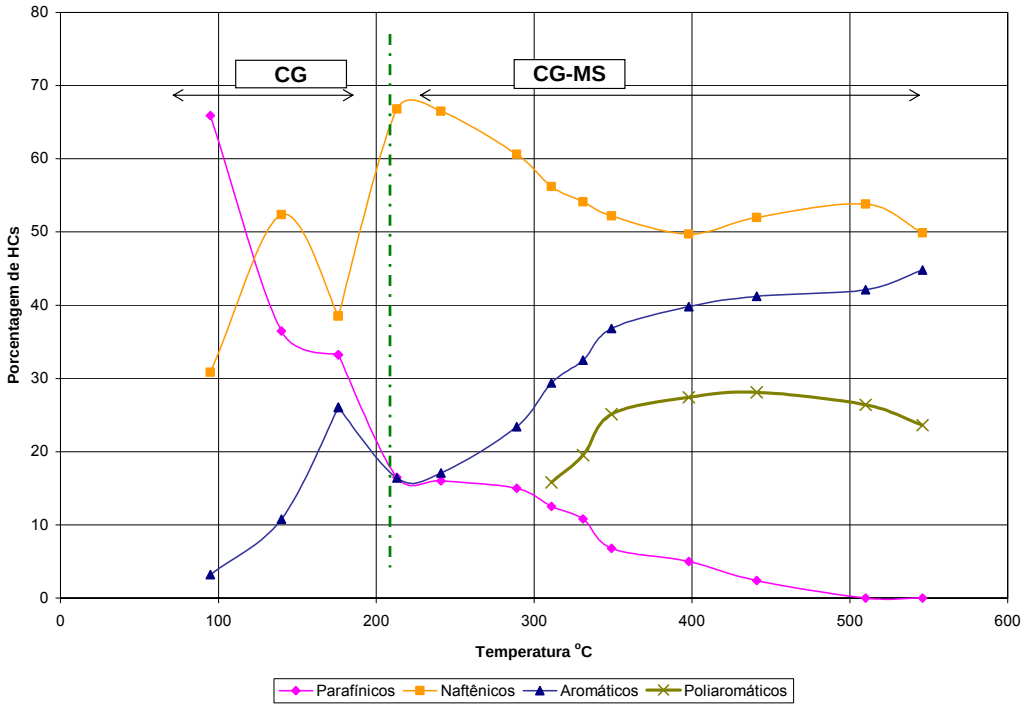


Figura 4.24 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-naftênico (787)

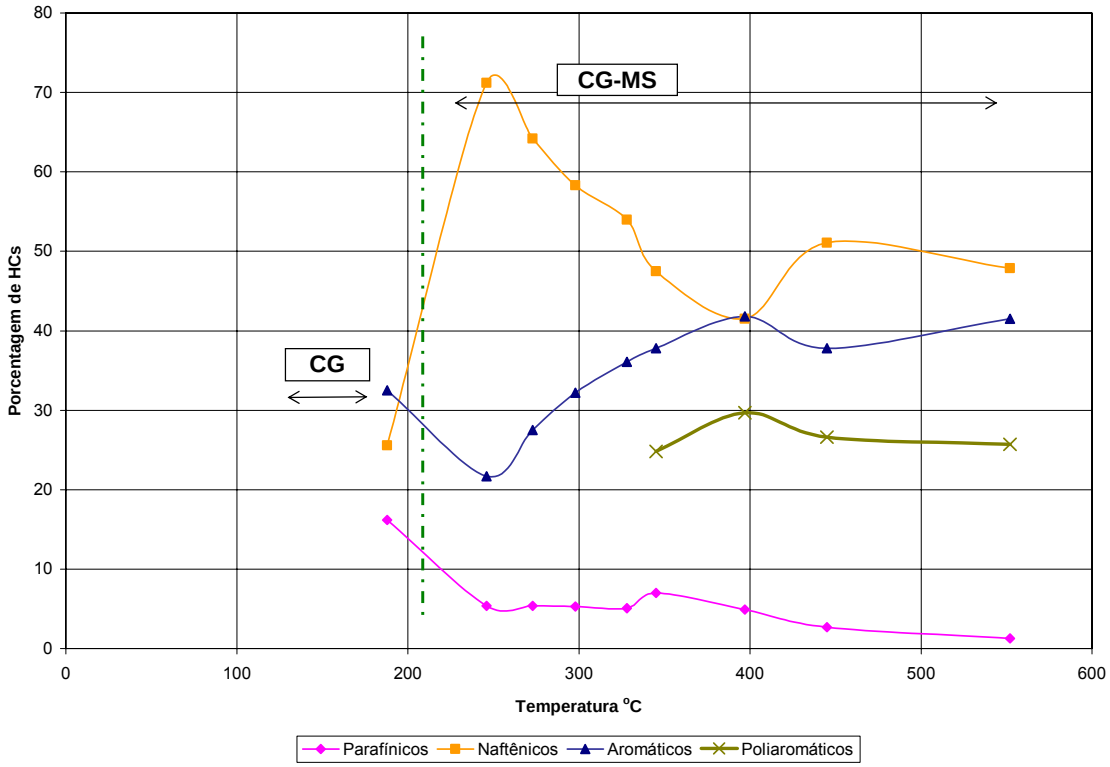


Figura 4.25 Ocorrência dos tipos de hidrocarbonetos versus temperatura de ebulição em um petróleo aromático-asfáltico (817)

4.10.1 Variação da Ocorrência dos Hidrocarbonetos com a Temperatura de Ebulição

A análise das Figuras 4.26 a 4.30 mostra que é importante a variação das quantidades médias, máximas e mínimas de hidrocarbonetos de cada tipo que ocorrem no petróleo em função da temperatura de ebulição. Verifica-se que, na maioria dos casos, mesmo dentro de uma mesma classe de hidrocarboneto, é grande a variação porcentual de ocorrência de cada espécie de hidrocarboneto. Este fato não aconselha que se associem valores únicos para qualquer que seja a propriedade ou fator para caracterizar as diversas faixas de frações.

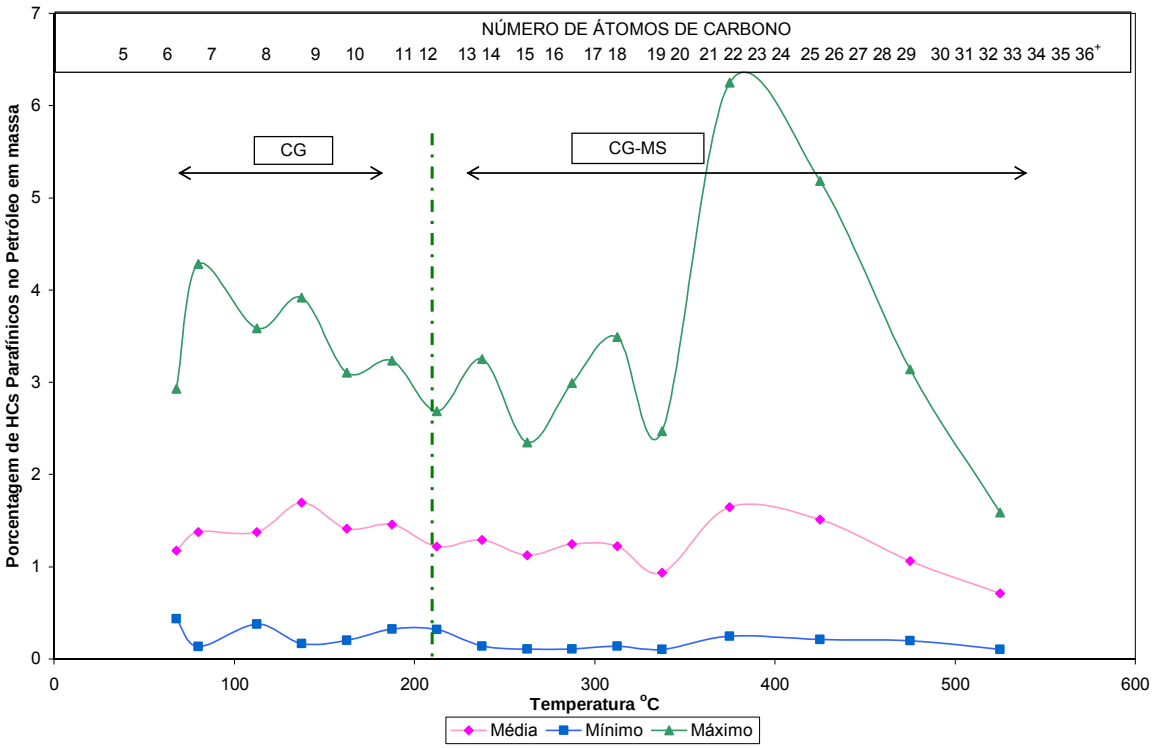


Figura 4.26 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos naftênicos em petróleos

As Figuras 4.26 a 4.28 foram construídas a partir da premissa de que se tenha separação perfeita das frações através do procedimento de destilação do petróleo ASTM D 2892 e D1160. Nestas figuras, ocorrem duas situações de inflexão das curvas, as quais são devidas à mudança de técnica analítica. A primeira situação se dá em torno da temperatura de 200°C, onde muda-se de CG para a determinação da composição das frações para CG-MS. A segunda situação ocorre em torno de

360°C onde se passa da separação por destilação pelo procedimento ASTM D2892 para o ASTM D1160, o que provoca variação nas quantidades separadas.

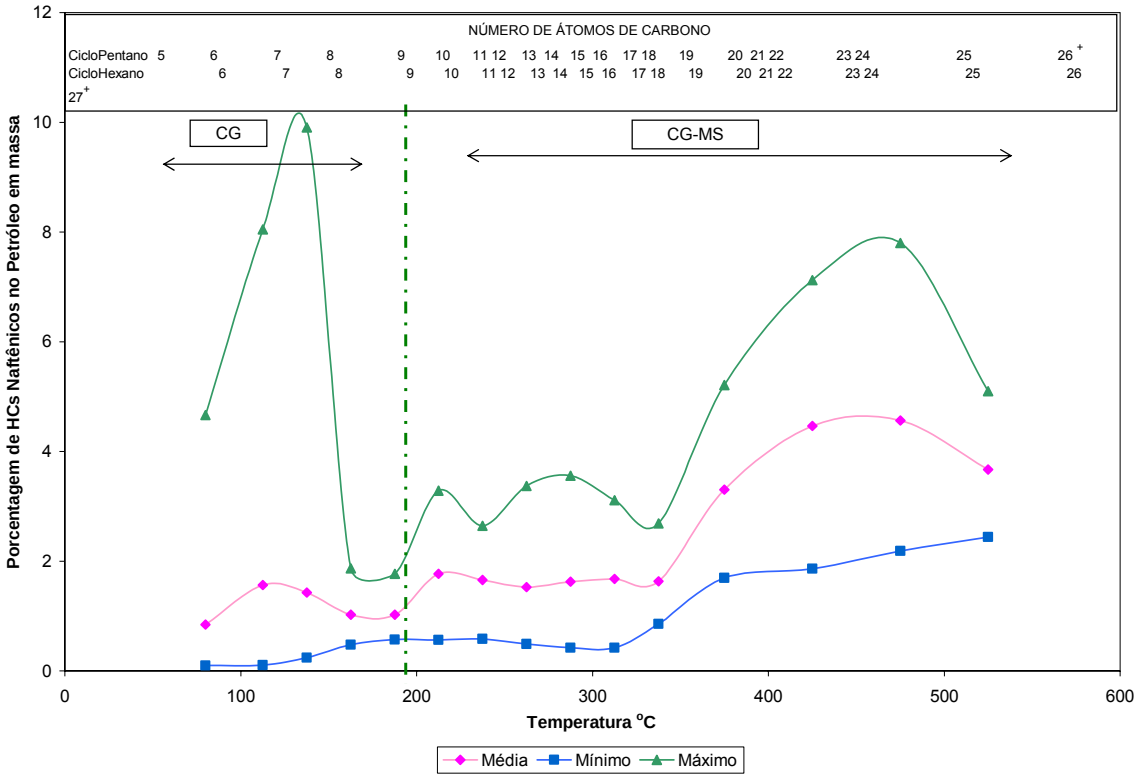


Figura 4.27 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos naftênicos em petróleos

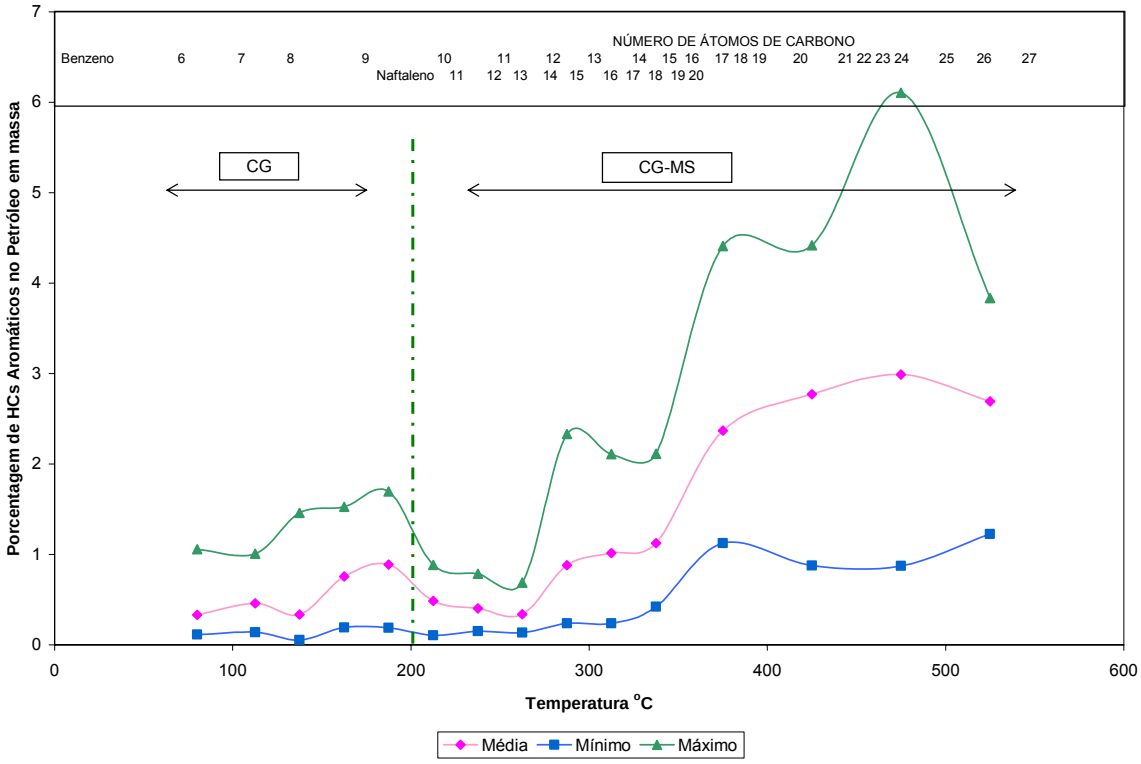


Figura 4.28 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos em petróleos

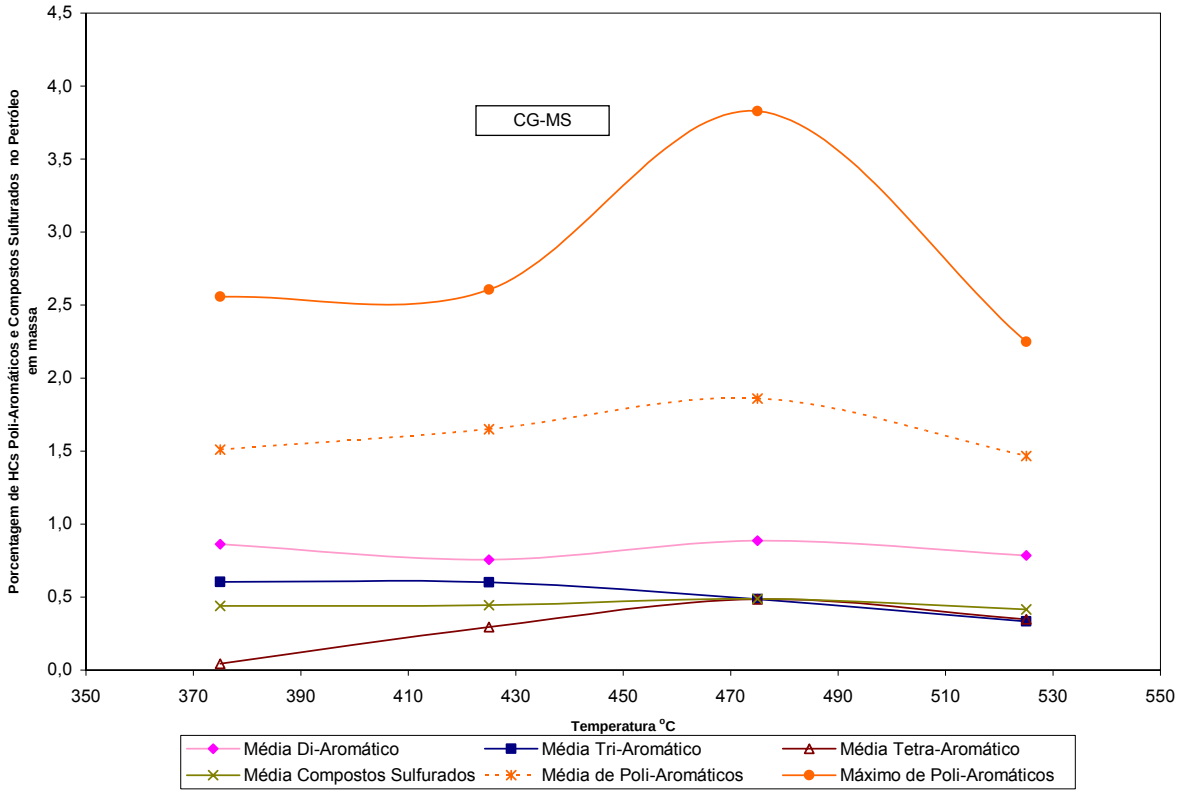


Figura 4.29 Variação da ocorrência de hidrocarbonetos poli-aromáticos e compostos sulfurados em petróleos

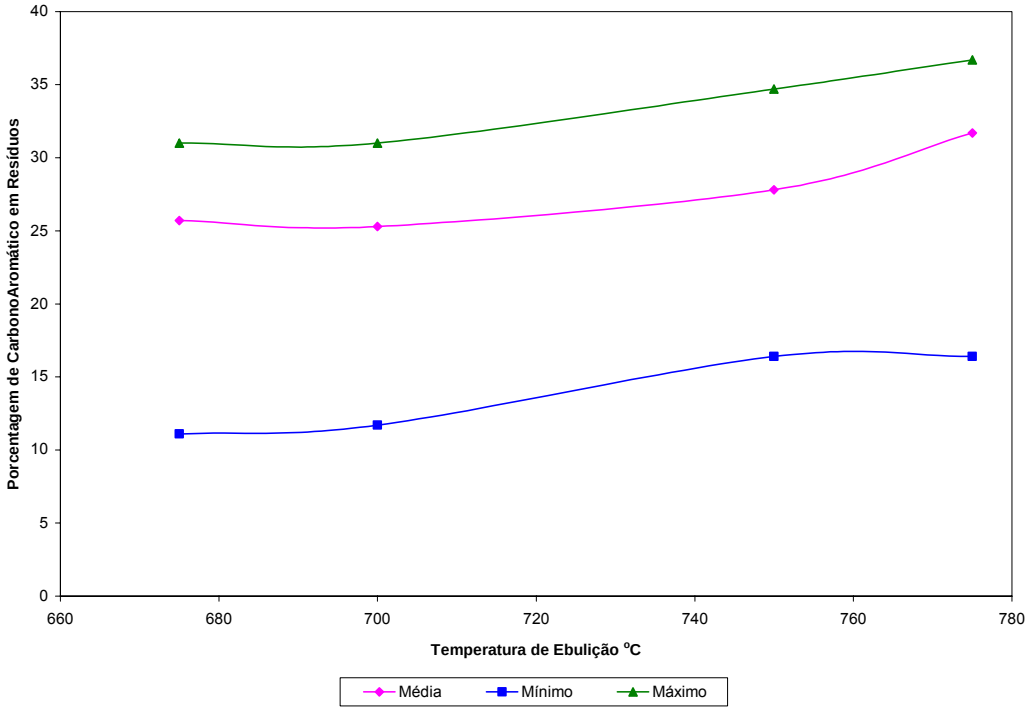


Figura 4.30 Ocorrência de carbono aromático em resíduos de vácuo

4.10.3 Aromaticidade versus Teor de Aromáticos.

Preto et alii (1986) correlacionaram dados de porcentagem de carbono aromático obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN) com os dados de porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos obtidos por espectometria de massa (MS) e por cromatografia líquida (FIA). Os dados obtidos por MS e FIA concordaram bem, mostrando um desvio menor do que 7%. Os dados de MS comparados com os de RMN mostraram boa correlação, Figura 4.31, sendo que para a faixa de querosene e diesel, a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos é cerca de 30 a 50% maior do que a aromaticidade.

Altgelt e Boduszynski (1994) enfatizaram que os métodos de análise de grupos estruturais, que fornecem a aromaticidade, descrevem uma mistura complexa em termos médios. Os métodos de análise de grupos ou tipos de compostos informam a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, aí considerados todos os compostos que tenham pelo menos um anel benzênico na molécula, a qual pode conter ainda átomos de carbono parafínico ou naftênico.

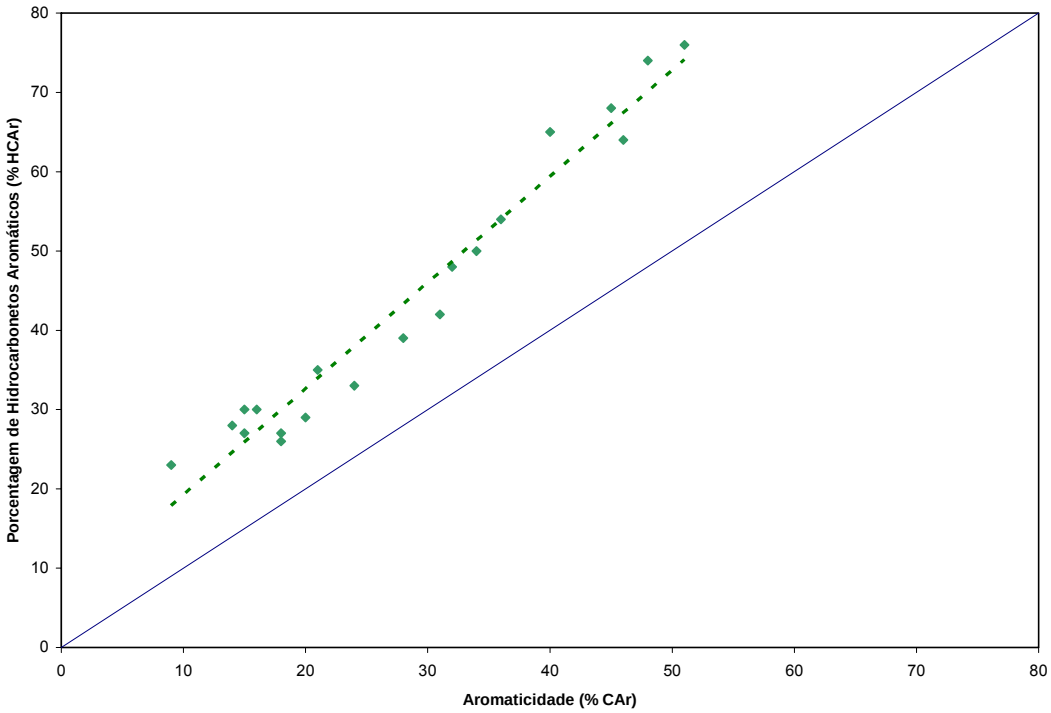


Figura 4.31 Hidrocarbonetos Aromáticos versus Aromaticidade (Lee et alii, 1986)

O conceito de aromaticidade tem sido extensivamente estudado pelos químicos com mais de 46 000 citações entre 1981 e 1998 como mostram Krygowski et alii (2000), os quais analisam as diversas formas de medí-lo, refletindo a importância destes conceitos. Ambas as informações, porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos e de carbono aromático, são importantes para o refino sendo a aromaticidade mais rica para o acompanhamento de processos de conversão e o teor de hidrocarbonetos PNA importante para a caracterização físico-química e acompanhamento da qualidade de produtos.

4.11 APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS *A* E *B* À CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Com o objetivo de aplicar e avaliar o uso dos parâmetros A e B e das razões A/B e $^{o}API/(A/B)$ na caracterização de frações de petróleo em comparação com os fatores propostos na literatura, foram analisadas as variações das porcentagens de hidrocarbonetos das frações dos petróleos estudados com estes fatores, Figuras 4.32 a 4.37. Verifica-se, de forma geral, que, apesar de todos correlacionarem qualitativamente estas porcentagens, o mesmo não se dá para alguns quanto ao aspecto quantitativo, evidenciando a dificuldade que ocorre para a caracterização de forma direta. De modo geral, os coeficientes das correlações obtidas entre estes fatores para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos são melhores do que para a porcentagem dos demais hidrocarbonetos, prinicipalmente naftênicos.

Como pode ser observado nas Figuras 4.32 a 4.37, a razão entre os parâmetros A/B e a razão $^{o}API/(A/B)$ foram os que apresentaram melhores coeficientes de correlação para os hidrocarbonetos aromáticos, junto com o K_W e *IH*, com a vantagem de não se ter limitações para determinação em frações pesadas, de cor ASTM maior do que 6, nem para frações em que não se disponha da temperatura de ebulição. Também para carbono aromático ou aromaticidade, de resíduos de vácuo a relação $^{o}API/(A/B)$ se mostrou um bom indicador, como pode ser verificado na Figura 4.38.

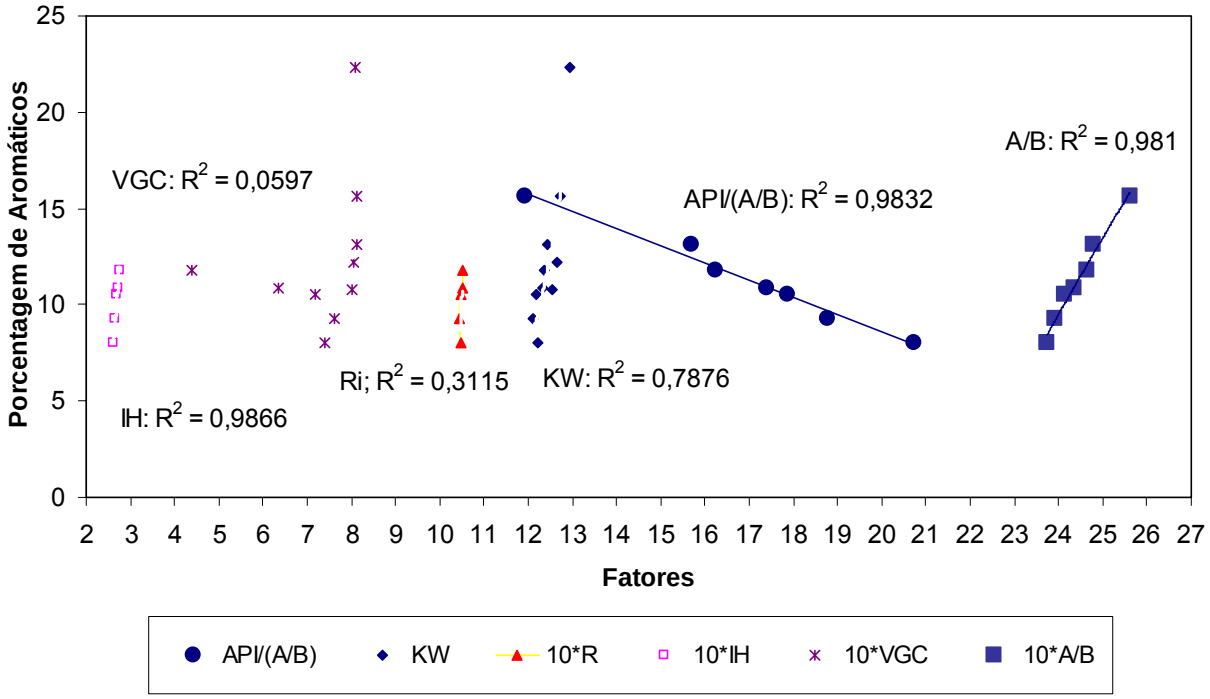


Figura 4.32 Aromáticos versus fatores para um petróleo parafínico (811)

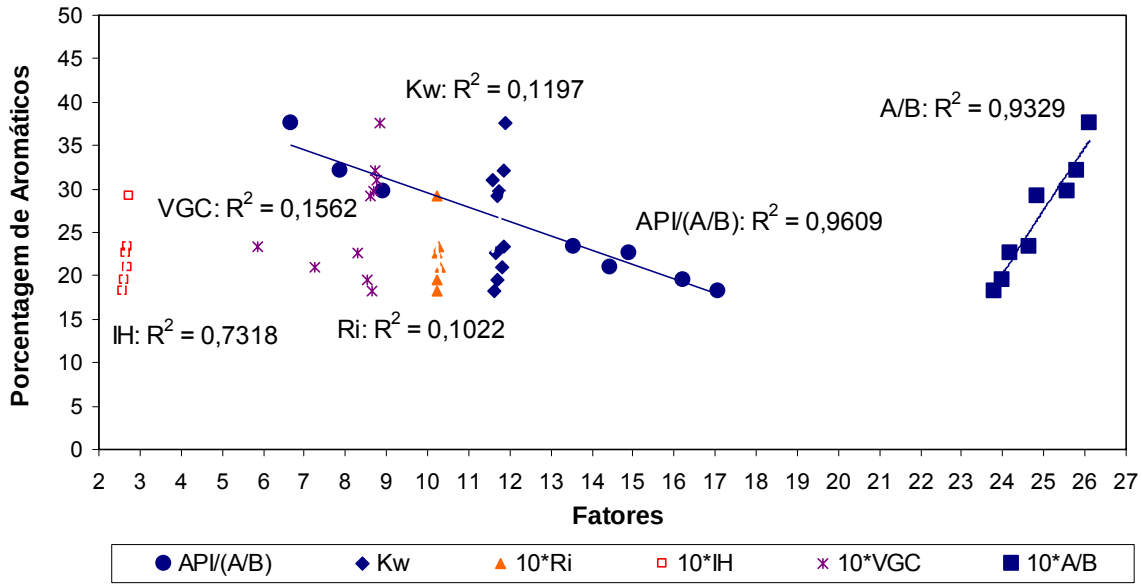


Figura 4.33 Aromáticos versus fatores para um petróleo naftênico (718)

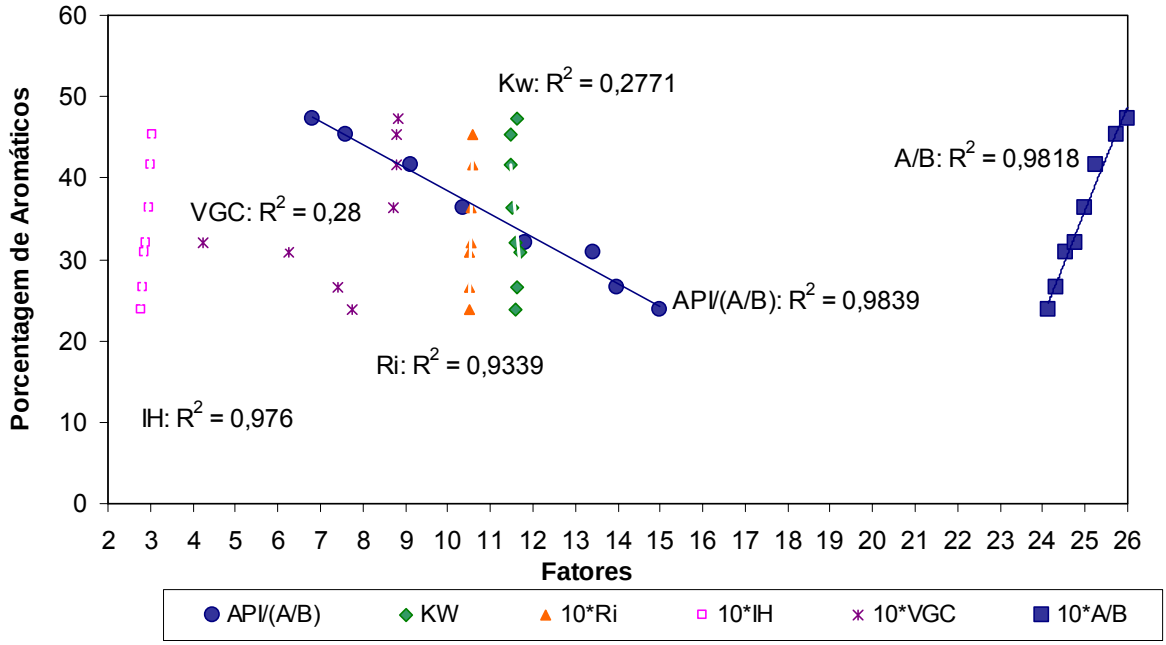


Figura 4.34 Aromáticos versus fatores para um petróleo aromático-intermediário (926)

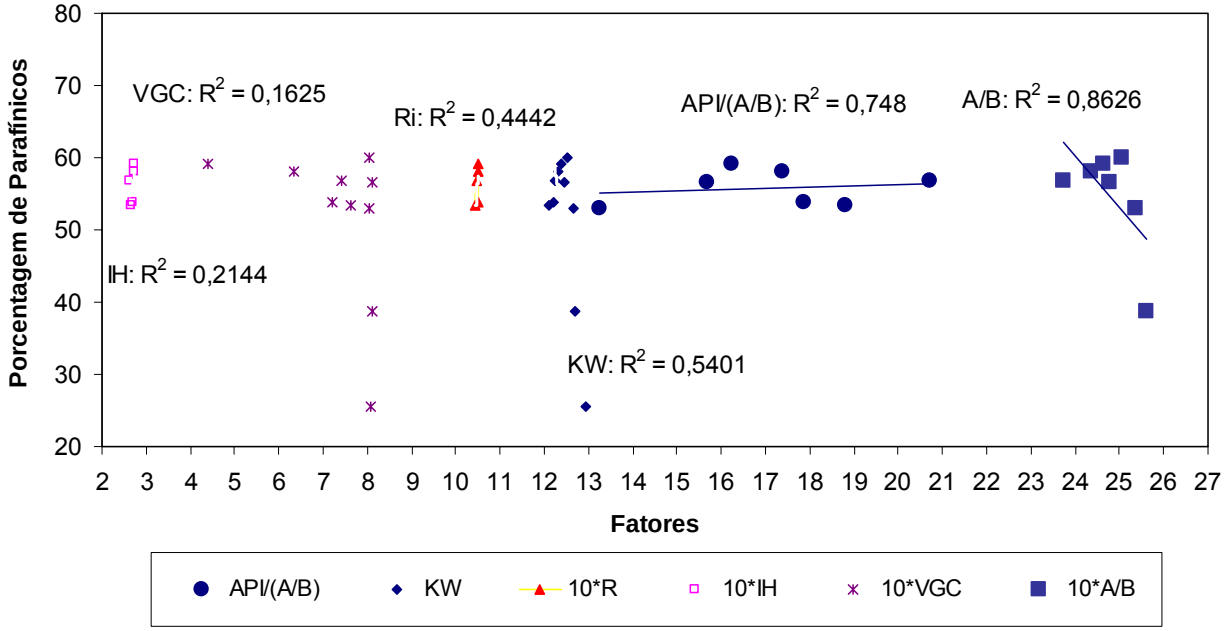


Figura 4.35 Parafínicos versus fatores para um petróleo parafínico (811)

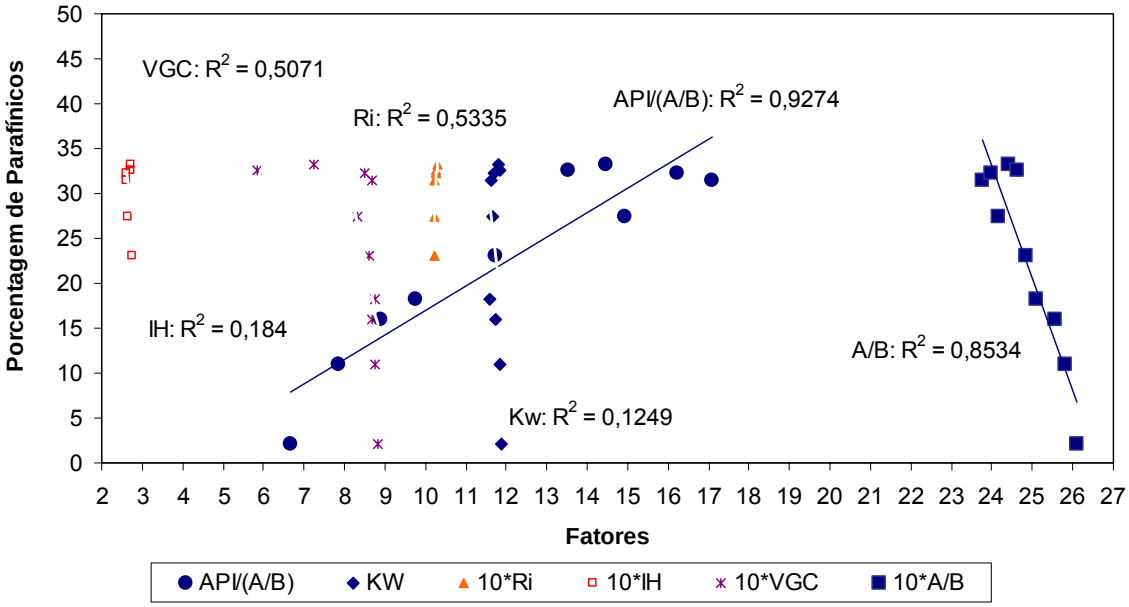


Figura 4.36 Parafínicos versus fatores para um petróleo naftênico (718)

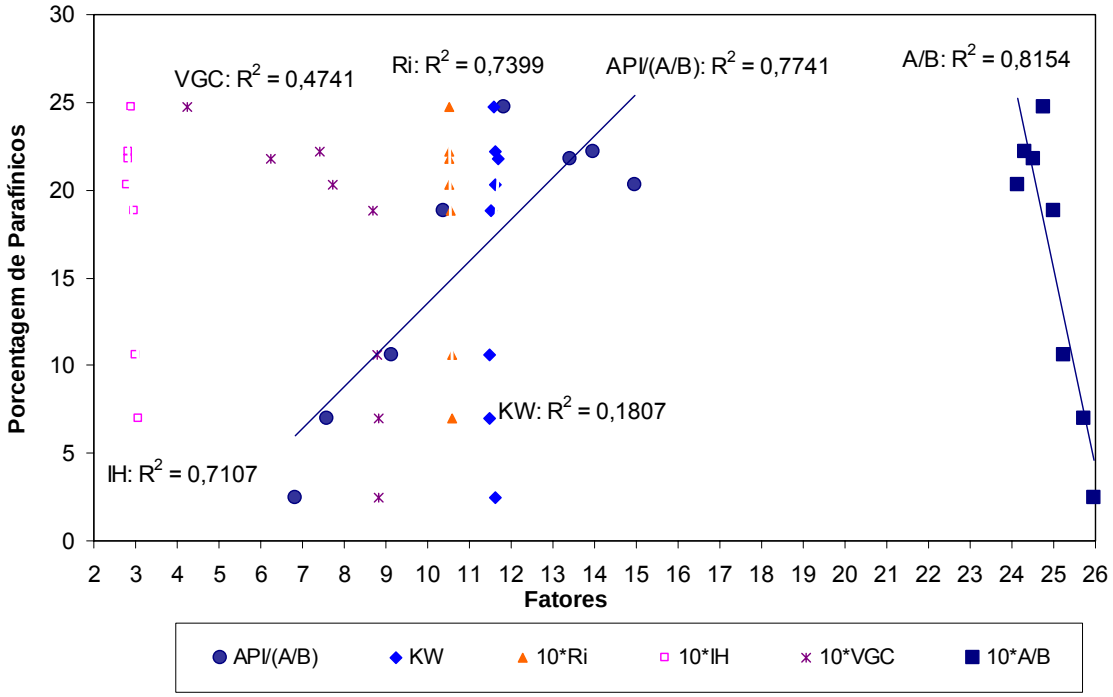


Figura 4.37 Parafínicos versus fatores para petróleo aromático-intermediário (926)

A Figura 4.38 mostra a variação da porcentagem de carbono aromático medida por RMN para resíduos com os fatores de Watson, constante viscosidade-densidade e a relação proposta nesta tese. Verifica-se que o fator proposto apresenta bom coeficiente de correlação para carbono aromático, em nível melhor do que os demais fatores.

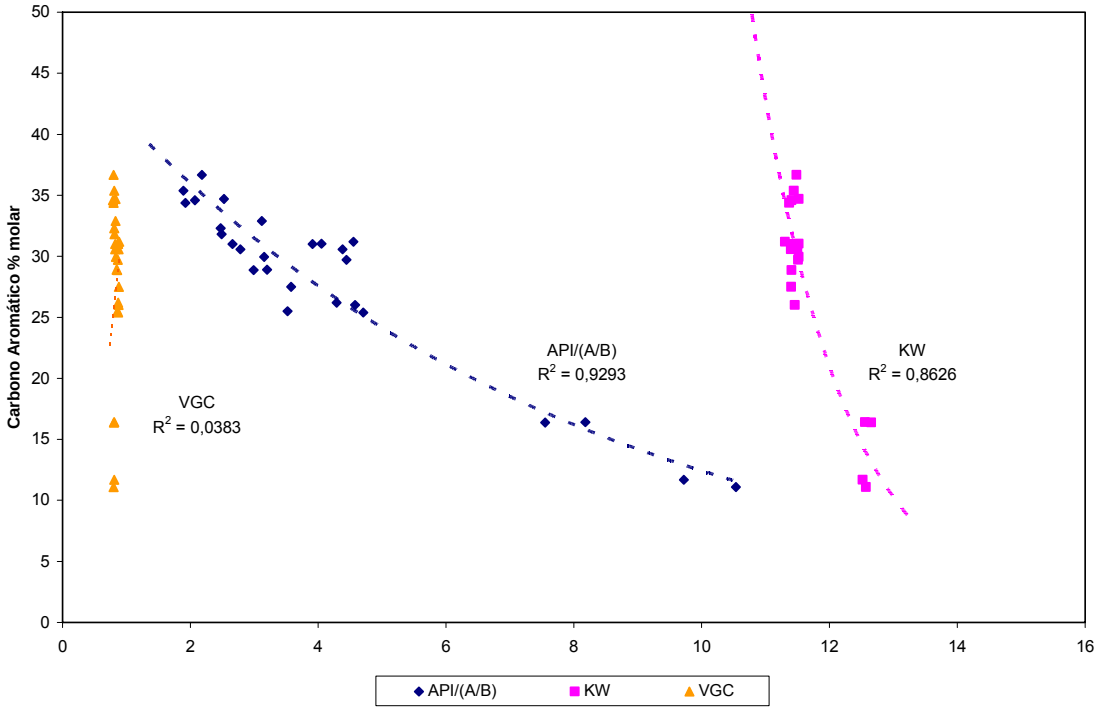


Figura 4.38 Porcentagem de carbono aromático versus fatores para diferentes tipos de petróleos

4.12 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Os diversos métodos usados para estimativa da composição das frações de petróleo, como já comentado, têm como base propriedades ou fatores de caracterização, para definir valores que caracterizem os diversos tipos de hidrocarbonetos. Os autores destes métodos definiram esses valores a partir de hipóteses sobre a constituição do petróleo, tendo como premissa que tais valores representariam adequadamente os hidrocarbonetos encontrados nas frações de petróleo, para uma ampla faixa de temperatura de ebulição.

Como já verificado, tais fatores variam em uma faixa de valores, suficiente para produzir desvios entre os valores experimentais de composição e os previstos por estes métodos. Isto ocorre principalmente nos casos em que se têm frações de petróleo de natureza química diferente daquela que foi usada como base para a proposição destes métodos.

Esta conclusão é reforçada pela análise das Figuras 4.20 a 4.30 onde foram apresentadas a variação com a temperatura de ebulição de cada tipo de hidrocarbonetos nas diferentes classes de petróleo e a variação de ocorrência encontrada para os hidrocarbonetos dos diversos tipos.

Para este tipo de abordagem, uma alternativa que poderia ser usada e que, além de laboriosa, não se revelou satisfatória, é a de se determinar valores dos fatores escolhidos para faixas de ebulição tão estreitas quanto se tenha dados de propriedades que permitam caracterizar cada família de forma mais precisa. As Tabelas 4.37 a 4.39 apresentam valores das propriedades e dos fatores usados na caracterização por intervalos de temperatura, comumente usados nas avaliações de petróleos. Os valores destas tabelas são valores médios destas propriedades, considerando-se que os hdirocarbonetos listados nas tabelas 3.6 a 3.8 se distribuam no petróleo de acordo com sua temperatura de ebulição.

Ainda assim, contra esta metodologia há dois pontos importantes. Um é o fato de que, mesmo para uma fração estreita, podem ocorrer diferentes tipos de hidrocarbonetos em proporções variadas e, à medida que se tem frações mais pesadas, maior é a possibilidade de ocorrência de maior número de isômeros, sendo que para a maioria destes compostos não se dispõe de dados experimentais.

Também para hidrocarbonetos mais pesados (acima de 30 átomos de carbono) de todos os tipos, principalmente para os poli-aromáticos, não se dispõe de valores experimentais das propriedades necessárias à caracterização. Alguns autores como Riazi (2005) têm, nestes casos, feito regressões para calcular tais propriedades, porém nem sempre obtendo bons resultados.

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam a variação dos valores médios dos fatores Ri e VGC das Tabelas 4.37, 4.38 e 4.39 em função da temperatura de ebulição, bem como os valores adotados por Riazi (1979) para a estimativa da composição de frações de petróleo.

Tabela 4.37 Indicadores para hidrocarbonetos parafínicos em função da temperatura média de frações estreitas

Hidrocarbonetos Parafínicos																						
Tempe-ratura Média do Corte K	Média Atomos Carbono	Média Atomos Hidro-gênio	MM	C/H	T eb K	d15,6/15,6	d20/4	T_C K	P_C Pa	Fator Acêntrico	IR	Visc 37,8 °C	Visc 98,9 °C	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8 °C	VGF VGC 98,9 °C	A	B	A/B	API/(A/B)
313,15	5,0	12,0	72,2	5,00	297,63	0,6131	0,6140	454,6	3315333	0,225	1,3497	0,33	0,23	1,0409	13,2	0,217	0,465	0,397	8,1783	3,7731	2,1393	45,71
353,15	6,5	15,0	93,2	5,20	352,53	0,6818	0,6715	528,9	2835000	0,324	1,3735	0,47	0,40	1,0326	12,6	0,228	0,653	0,584	7,0713	3,2506	2,1747	35,06
388,15	8,0	18,0	114,2	5,33	394,8	0,7143	0,7006	564,2	2495000	0,390	1,3940	0,63	0,38	1,0369	12,5	0,240	0,727	0,655	8,0111	3,5545	2,2538	29,57
413,15	9,0	20,0	128,3	5,40	418,67	0,7211	0,7171	588,4	2313333	0,438	1,4027	0,74	0,43	1,0421	12,6	0,240	0,732	0,656	8,4519	3,6999	2,2845	28,34
438,15	10,0	22,0	142,3	5,45	442,13	0,7334	0,7296	612,6	2130000	0,476	1,4093	0,95	0,52	1,0426	12,6	0,250	0,746	0,658	8,8600	3,8158	2,3220	26,46
463,15	11,0	24,0	156,3	5,50	469,1	0,7440	0,7401	639,0	1950000	0,530	1,4150	1,24	0,65	1,0430	12,7	0,250	0,751	0,653	8,8607	3,7701	2,3503	24,97
488,15	12,0	26,0	170,3	5,54	486,75	0,7540	0,7504	656,5	1845000	0,564	1,4180	1,31	0,66	1,0410	12,7	0,250	0,782	0,681	9,1756	3,8909	2,3586	23,81
513,15	13,5	29,0	191,4	5,59	517,65	0,7662	0,7594	684,0	1625000	0,630	1,4235	2,21	1,00	1,0404	12,7	0,255	0,762	0,654	9,1765	3,8275	2,3976	22,18
535,65	15,0	32,0	212,4	5,63	543,8	0,7716	0,7683	708,0	1480000	0,686	1,4270	2,61	1,13	1,0412	12,9	0,260	0,762	0,632	9,0292	3,7365	2,4165	21,47
560,65	16,5	35,0	233,5	5,66	567,65	0,7794	0,7759	714,5	1455000	0,707	1,4340	3,32	1,34	1,0443	12,9	0,260	0,761	0,621	8,9785	3,6902	2,4331	20,58
588,15	18,5	39,0	261,5	5,69	596,5	0,7800	0,7828	752,5	1240000	0,832	1,4380	4,18	1,57	1,0480	13,1	0,260	0,738	0,588	8,9088	3,6405	2,4473	20,41
613,15	20,5	43,0	289,6	5,72	623,3	0,7935	0,7904	773,0	1135000	0,925	1,4415	5,51	2,07	1,0448	13,1	0,260	0,751	0,589	8,0796	3,2813	2,4621	19,03
635,65	22,5	47,0	317,6	5,75	647,6	0,8020	0,7987	791,5	1040000	0,999	1,4440	7,46	2,46	1,0431	13,1	0,270	0,746	0,572	8,3236	3,3554	2,4807	18,12
660,65	25,0	52,0	352,7	5,77	675	0,8050	0,8015	811,7	946667	1,110	1,4470	10,17	2,97	1,0445	13,3	0,270	0,721	0,534	8,3838	3,3575	2,4971	17,73
698,15	28,5	59,0	401,8	5,80	709,25	0,8108	0,8074	835,0	839750	1,256	1,4505	15,99	4,09	1,0451	13,4	0,270	0,689	0,483	8,2071	3,2580	2,5191	17,08
748,15	31,0	64,0	450,9	5,81	738,9	0,8156	0,8125	855,0	750000	1,377	1,4530	24,87	4,96	1,0452	13,5	0,270	0,654	0,430	8,8515	3,4914	2,5352	16,56
798,15	36,0	74,0	507,0	5,84	770,2	0,8200	0,8168	874,0	680000	1,526	1,4550	26,64	6,41	1,0450	13,6	0,270	0,661	0,432	7,4161	2,9120	2,5467	16,12

Tabela 4.38 Indicadores para hidrocarbonetos naftênicos em função da temperatura média de frações estreitas

Hidrocarbonetos Naftênicos																						
Tempe-ratura Média do Corte K	Média Atomos Carbono	Média Atomos Hidro-gênio	MM	C/H	T eb K	d15,6/15,6	d20/4	TC K	PC Pa	Fator Acêntrico	IR	Visc 37,8 oC	Visc 98,9 oC	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8 oC	VGF VGC 98,9 oC	A	B	A/B	API/(A/B)
313,15	5,0	10,0	70,1	14,26	322	0,7503	0,7454	553,8	4502276	0,208	1,4040	0,50	0,32	1,0289	11,1	0,240	0,878	0,817	7,5053	3,3995	2,2100	25,86
353,15	6,0	12,0	84,2	11,88	349,5	0,7678	0,7634	543,3	3929667	0,219	1,4155	0,75	0,41	1,0316	11,2	0,255	0,896	0,822	9,5427	4,1416	2,3000	23,02
388,15	7,0	14,0	98,2	10,18	375,5	0,7722	0,7678	570,8	3434554	0,253	1,4190	0,69	0,42	1,0329	11,4	0,250	0,917	0,845	7,6742	3,3995	2,2550	22,95
413,15	9,0	18,0	116,9	8,58	407,67	0,7854	0,7814	602,5	3200041	0,313	1,4280	0,81	0,46	1,0353	11,5	0,260	0,944	0,865	8,8013	3,8205	2,3033	21,13
438,15	9,3	18,7	130,9	7,66	438	0,7938	0,7891	634,7	2669512	0,316	1,4325	1,02	0,53	1,0356	11,6	0,260	0,948	0,857	8,5407	3,6761	2,3233	20,13
463,15	14,8	29,5	202	5,05	539,07	0,8193	0,8524	723,89	1855049	0,55	1,449	3,076	1,45	1,039	12,083	0,2692	0,9	0,78	9,0845	3,7487	2,4248	17,077
488,15	12,7	25,3	168,4	5,94	498,33	0,8094		686,1	2144752		1,4427	1,88		1,0381	11,9	0,267	0,931	0,812	9,1980	3,8450	2,3933	18,12
513,15	12,5	24,5	178,4	5,61	503	0,8293	0,8863	707,7	2117753	0,428	1,4523	2,41	1,352	1,0377	11,69	0,27	0,913	0,848	8,8427	3,6723	2,4075	16,37
535,65	14,5	29,0	196,4	5,09	536,5	0,8149		717,6	1846899		1,4465	2,74		1,0391	12,1	0,270	0,907	0,771	9,2600	3,8238	2,4250	17,41
560,65	16,3	32,7	219,8	4,55	565	0,8199	0,8185	742,7	1669542	0,663	1,4497	3,75	1,55	1,0398	12,3	0,270	0,888	0,740	9,3074	3,8098	2,4433	16,82
588,15	18,0	36,0	245,5	4,08	592,5	0,8230		765,4	1496300		1,4518	4,60		1,0404	12,4	0,270	0,868	0,708	8,8147	3,5928	2,4550	16,68
613,15	19,5	39,0	266,6	3,75	614	0,8256		783,6	1382330		1,4536	6,15		1,0409	12,5	0,270	0,851	0,678	9,0499	3,6622	2,4750	16,15
635,65	21,0	42,0	287,6	3,48	633,5	0,8278		793,0	1286045		1,4551	7,63		1,0412	12,6	0,270	0,834	0,652	8,9492	3,6056	2,4800	15,90
660,65	23,5	47,0	319,2	3,14	660,5	0,8315		819,5	1168920		1,4575	9,87		1,0418	12,7	0,270	0,817	0,622	9,2238	3,6962	2,5000	15,49
698,15	26,5	53,0	357,8	2,80	690	0,8352		844,5	1049865		1,4599	16,40	4,12	1,0424	12,9	0,270	0,772		8,2978	3,2924	2,5200	15,01

Tabela 4.39 Indicadores para hidrocarbonetos aromáticos em função da temperatura média de frações estreitas

Hidrocarbonetos Naftênicos																						
Tempe-ratura Média do Corte K	Média Atomos Carbono	Média Atomos Hidro-gênio	MM	C/H	T eb K	d15,6/15,6	d20/4	TC K	PC Pa	Fator Acêntrico	IR	Visc 37,8 oC	Visc 98,9 oC	Ri	K_W	IH	VGF VGC 37,8 oC	VGF VGC 98,9 oC	A	B	A/B	API/(A/B)
353,15	6,0	6,0	78,1	12,00	353,2	0,8841	0,8790	812,0	950000	1,105	1,4980	0,59	0,33	1,0559	9,7	0,290	1,325	1,267	9,8299	4,2966	2,2900	12,48
388,15	7,0	8,0	92,1	10,50	383,8	0,8765	0,8670	591,8	4108000	0,264	1,4940	0,57	0,35	1,0557	10,1	0,290	1,303	1,245	8,0078	3,5730	2,2400	13,35
413,15	8,0	10,0	106,2	9,60	409,4	0,8714	0,8669	617,2	3609000	0,303	1,4930	0,65	0,39	1,0573	10,4	0,290	1,271	1,206	7,9813	3,5362	2,2600	13,68
438,15	9,0	12,0	120,2	9,00	432,4	0,8661	0,8629	638,4	3200000	0,344	1,4900	0,80	0,44	1,0569	10,6	0,290	1,228	1,154	9,1246	3,9531	2,3100	13,81
463,15	10,5	15,0	141,2	8,45	467,55	0,8630	0,8589	670,2	2747000	0,416	1,4865	1,06	0,56	1,0551	10,9	0,290	1,184	1,099	9,2365	3,9479	2,3400	13,88
488,15	11,0	13,0	145,3	11,50	495,2	0,9469	0,9425	723,2	3215000	0,391	1,7080	1,58	0,75	1,2346	10,3	0,385	1,431	1,332	9,4821	3,9838	2,3800	8,06
513,15	12,0	15,0	159,3	10,50	518,55	0,9459	0,9385	743,0	2890000	0,435	1,5490	1,99	0,87	1,0761	10,4	0,320	1,401	1,293	9,8643	4,1054	2,4050	8,03
535,65	12,3	14,0	167,8	11,44	535,8	0,9889	0,9815	765,0	2922500	0,458	1,5665	2,54	0,97	1,0721	10,1	0,328	1,524	1,407	10,7930	4,4496	2,4225	5,215
560,65	15,0	22,0	202,4	8,46	562,9	0,9022	0,8960	762,0	2115000	0,603	1,5143	3,03	1,17	1,0632	11,2	0,300	1,202	1,065	9,6812	3,8858	2,4967	10,34
588,15	16,5	24,0	222,4	8,52	590,4	0,9092	0,9066	790,0	1980500	0,646	1,5235	4,47	1,48	1,0690	11,3	0,303	1,180	1,035	10,0956	4,1103	2,4575	10,03
613,15	15,8	16,0	205,3	14,18	611,7	1,0638	1,0601	846,3	2477500	0,571	1,6058	15,03	2,33	1,0739	9,9	0,343	1,642	1,477	9,9355	3,9767	2,4900	1,45
635,65	19,0	27,0	261,9	9,71	638,4	0,9370	0,9355	835,3	1722500	0,735	1,5017	14,82	2,64	0,6578	11,3	0,095	1,175	0,994	9,9266	3,9789	2,4925	8,523
660,65	17,8	25,6	239,6	9,92	660,28	0,9343	0,9307	885,2	1812000	0,706	1,6078	15,83	3,26	1,2341	11,4	0,342	1,137	0,946		4,2492	2,4720	
698,15	18,0	12,0	228,3	18,00	712,5	1,2363	1,2241	979,0	2390000	0,586	1,7870	0,30		1,1689	8,8	0,420	2,631					

Nas Figuras 4.39 e 4.40, cnstruídas a partir dos dados das Tabela 4.37 a 4.39, verifica-se que os valores escolhidos por Riazi (2005) para indicar a média de Ri e VGC de cada tipo de hidrocarbonetos estão afastados dos valores observados para os hidrocarbonetos de cada família que podem ocorrer no petróleo, o que pode explicar os desvios observados neste método por esta pesquisa.

Na presente pesquisa, foram feitas avaliações com essa metodologia para 78 frações na faixa do gasóleo usando-se os valores médios de frações estreitas, de acordo com as faixas de ebulição apresentadas nas Tabelas 4.37 a 4.39. Os resultados obtidos foram ruins confirmando que, mesmo para frações estreitas, a adoção de valores médios para os fatores não é uma boa metodologia, devido às razões já descritas.

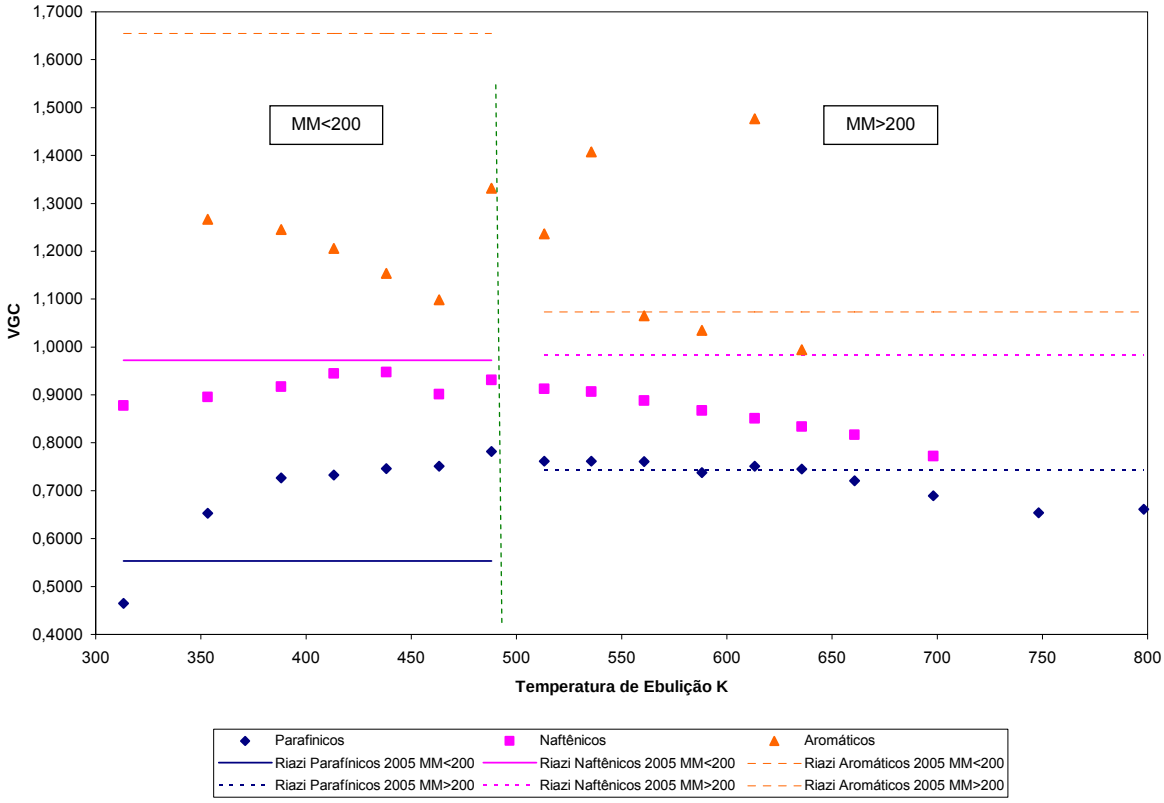


Figura 4.39 VGC de hidrocarbonetos e valores de VGC adotados por Riazi(2005) versus a temperatura de ebulição

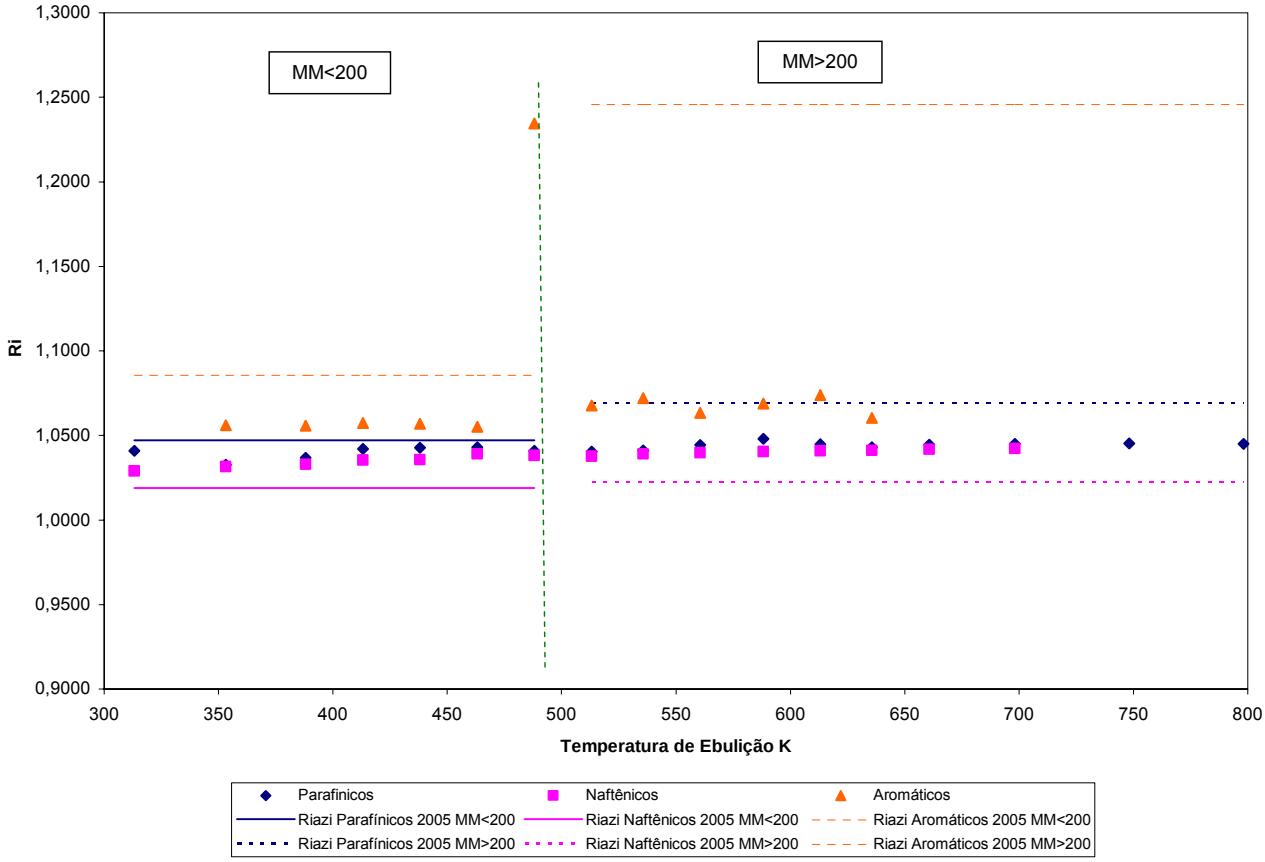


Figura 4.40 Ri de hidrocarbonetos e valores de Ri adotados por Riazi (2005) versus a temperatura de ebulição

.

A abordagem usada por Van Nes e Van Westen (1952) no método ***ndm*** se baseia na diferença entre os valores da densidade e o do índice de refração dos hidrocarbonetos alquil-aromáticos e alquil-naftênicos em relação aos normais parafínicos. Todavia como pode-se ver nas Figuras 4.41 e 4.42, para frações médias e pesadas, estas diferenças se reduzem a um nível insuficiente para estimar a composição das frações com adequada precisão. A Figura 4.43 mostra o mesmo tipo de análise entre a relação ^{o}API/(A/B) e o número de átomos de carbono, onde se identifica a mesma tendência de convergência a um valor único para todos os tipos de hidrocarbonetos, no caso 12,5.

Em tais tipos de frações, isto ainda é agravado pela presença de compostos poli-nucleares, para os quais ainda não se dispõe de dados experimentais suficientes e pela limitação de um número máximo de 2 anéis aromáticos, sugerida pelos autores.

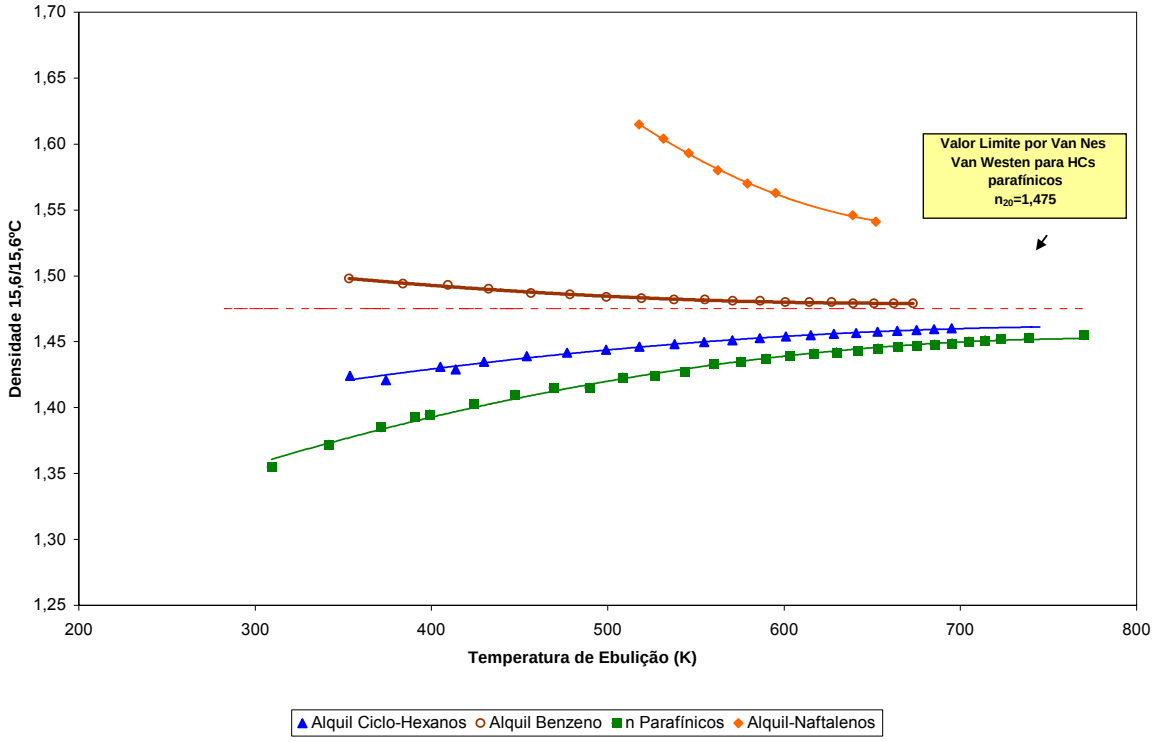


Figura 4.41 Índice de refração de hidrocarbonetos versus a temperatura de ebulição

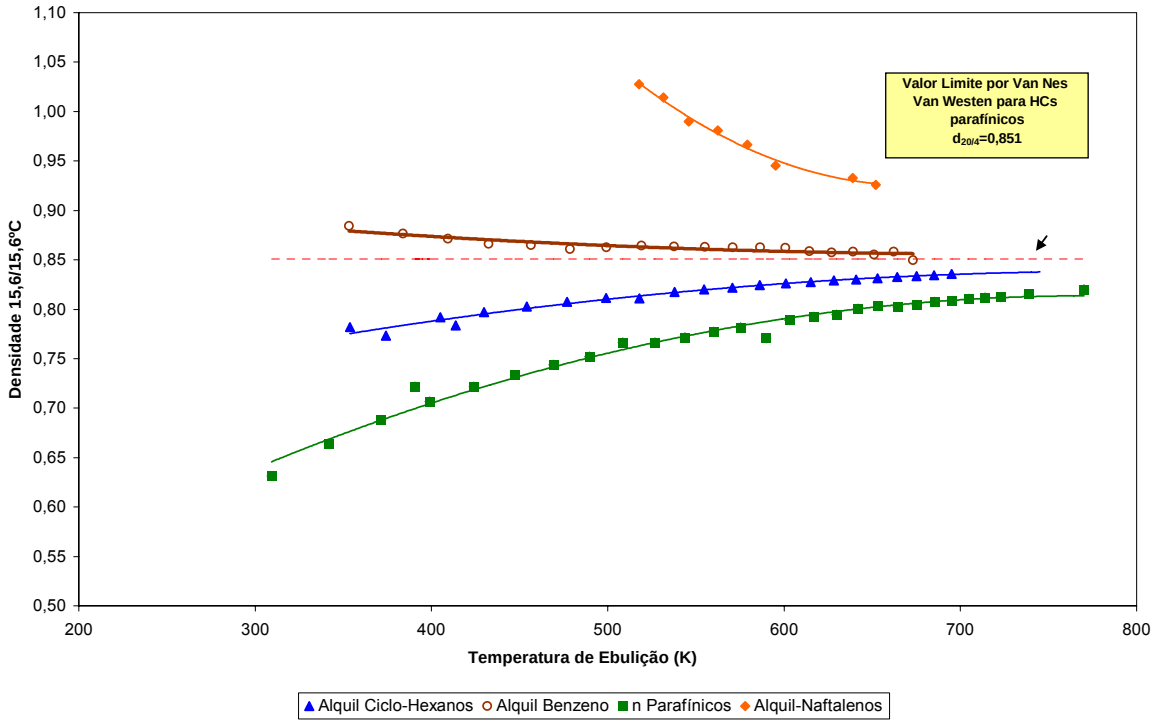


Figura 4.42 Densidade de hidrocarbonetos versus a temperatura de ebulição

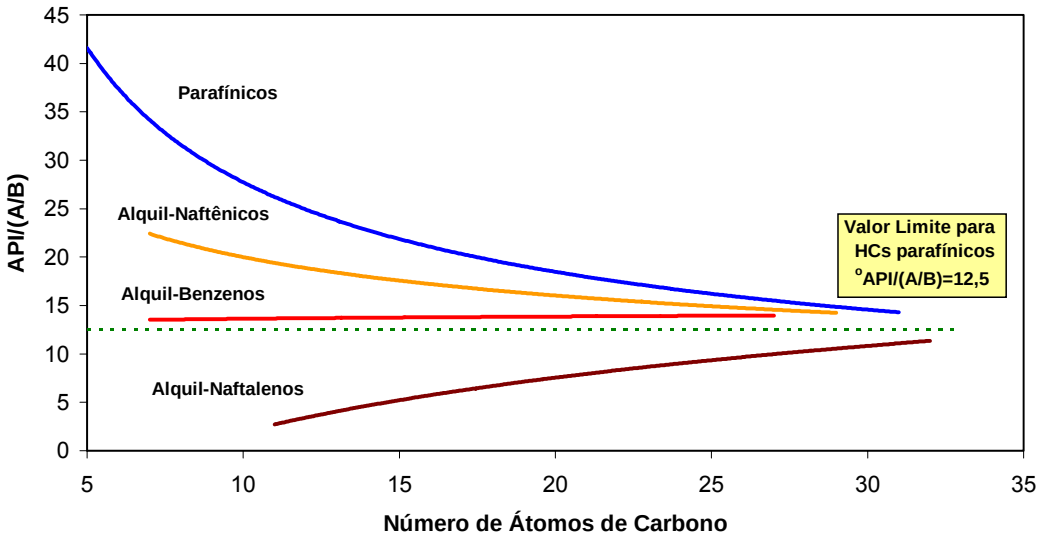


Figura 4.43 Relação *°API/(A/B)* versus número de átomos de carbono

Assim, foi considerado que torna-se mais adequado calcular a composição das frações de petróleo por correlações usando propriedades à ela ligadas, a partir de dados englobando todos os tipos de petróleo. Também foi julgado que esta estimativa deva ser feita de acordo com os tipos de frações, separadas por grupos: leves (naftas); médios (querosene e diesel); pesadas (gasóleo); resíduos. Os parâmetros da equação de Walther-ASTM foram usados com tal propósito, tendo em vista que eles apresentaram boas correlações para a caracterização com a porcentagem de hidrocarbonetos, em especial dos aromáticos. Foram tratados os dados levantados pelo Centro de Pesquisas da Petrobras para estimativa da porcentagem de hidrocarbonetos em gasóleos, da porcentagem de carbono aromático e saturado e da relação carbono-hidrogênio em resíduos, do ponto de anilina em querosenes, diesel e gasóleos e do ponto de fuligem em querosenes.

4.13 ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE HIDROCARBONETOS COM OS PARÂMETROS *A* E *B*

Em particular devido ao uso de gasóleos como carga em processos de conversão, onde ocorre a necessidade de se acompanhar a composição dessas

frações ao longo dos processos, é importante se obter uma metodologia que estime a composição em termos de tipos de hidrocarbonetos **P**arafínicos, **N**aftênicos, **A**romáticos e **P**oli-**A**romáticos (PNAPA) destas frações do petróleo.

Neste trabalho, foram estudados modelos empíricos para estimativas de composição de gasóleos, onde foram testadas 12 correlações usando 2 a 5 variáveis para 78 frações estreitas de gasóleos, Tabela 4.40, oriundas de todos os tipos de petróleo e que haviam sido avaliadas no Item 4.3.2. As variáveis testadas foram os parâmetros *A* e *B*, a densidade, o ponto de anilina e o teor de enxofre. A abordagem adotada utilizou as seguintes observações na ocorrência de hidrocarbonetos em frações de petróleo, como tratado nesta pesquisa:

- propor correlações que sejam válidas por faixa definida de ponto de ebulição dos derivados;

- propor correlações para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos, que apresentam melhores coeficientes de correlação do que os naftênicos;

- a porcentagem de hidrocarbonetos naftênicos deve ser obtida por diferença em relação ao total, a partir dos valores obtidos para as porcentagens de aromáticos e de parafínicos;

- deve-se levar em conta a porcentagem de compostos sulfurados, uma vez que estes compostos nas frações pesadas podem atingir a mais de 10% em massa.

As melhores correlações obtidas para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos foram as seguintes:

- utilizando A, B e a densidade:

$$HC_{Arom} = -337{,}966 - 43{,}76 \times A + 102{,}228 \times B + 445{,}287 \times d_{15{,}6/15{,}6} \qquad (4.63)$$

- utilizando A, B, a razão A/B, a razão ^{o}API/(A/B) e a densidade:

$$HC_{Arom} = -1219{,}996 - 134{,}715 \times A + 337{,}556 \times B + 522{,}224 \times \frac{A}{B} + 41{,}193 \times \frac{^{o}API}{(A/B)} - 18{,}544 \times {}^{o}API \qquad (4.64)$$

Onde:

HC_{Arom}: porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em massa;

A; *B:* parâmetros da equação de Walther-ASTM;

$d_{15,6/15,6}$; API: densidade a 15,6/15,6 °C e °API da fração;

As correlações foram obtidas a partir de dados de CG-MS de 58 frações estreitas de gasóleos oriundos de petróleos de todos os tipos, com porcentagem de hidrocarboneto aromáticos entre 10 e 50%, de parafínicos entre 0 e 60%, de naftênicos entre 30 e 65% e de poli-aromáticos entre 5 e 30% todos em massa; faixa de ebulição entre 340 e 560°C; °API entre 14 e 35; teor de enxofre entre 0,2 %e 4% em massa e viscosidade a 100°C entre 3 e 70 mm^2/s.

Tabela 4.40 Propriedades de alguns dos Gasóleos

Petró-leo	°API	%Aro-máticos em massa	%Para finicos em massa	Poli-Arom. em massa	Sulfu-rados em massa	En-xofre em massa	PEMV °C	°API	K_W	A	B	A/B	Visc 98,9 °C
666	28,0	31,3	14,9	18,9	3,7	0,49	425	22,4	11,74	10,34	4,043	2,56	7,17
668	29,5	29,7	14,3	15,7	2,9	0,56	519	21,8	12,19	9,744	3,748	2,60	18,53
669	25,0	34,1	9,6	17,9	3,8	0,69	505	15,5	11,62	10,38	3,939	2,63	58,75
670	32,6	33,5	11,8	18,3	21,9	3,66	532	17,5	11,92	9,713	3,73	2,60	20,97
718	28,3	37,5	2,1	20	4,1	0,54	525	18,4	11,95	10,16	3,889	2,61	27,04
720	28,2	36,5	6,3	21,5	4,3	0,62	482,5	18,4	11,74	10,54	4,06	2,60	18,20
721	27,9	40	5,7	23,5	4,3	0,54	476,5	18,9	11,75	9,597	3,723	2,58	10,91
722	34,9	22,5	12,3	11,4	1,9	0,2	485,5	23,5	12,15	9,855	3,811	2,59	13,13
757	45,6	22,7	14,1	9	1,1	0,09	515,5	29	12,75	8,75	3,392	2,58	11,17
768	40,0	17,9	36,8	10,6	1,6	0,18	425,5	29,4	12,27	9,628	3,784	2,54	5,58
769	22,2	34,7	4,9	20,5	4,5	0,67	475	17,8	11,65	10,78	4,157	2,59	17,23
777	24,9	36,3	7,2	22,2	5	0,69	417	20,1	11,52	10,74	4,191	2,56	7,81
787	17,8	39,8	5	27,4	5,5	0,53	373,5	19,9	11,26	11,06	4,354	2,54	4,85
788	24,4	38,1	6	22,5	4,2	0,64	483,5	18,4	11,74	10,68	4,113	2,60	18,95
809	19,9	38,8	2,1	23,4	5,6	0,84	480,5	16,2	11,56	10,96	4,204	2,61	25,83
811	36,5	10,8	60,1	6,8	1	0,04	378	36,8	12,54	8,924	3,564	2,50	3,10
817	12,7	41,5	1,3	25,7	9,3	1,69	523,5	15,9	11,75	10,61	4,05	2,62	37,94
818	20,0	36,5	4,8	22,4	5	0,63	426	17,8	11,39	11,04	4,283	2,58	11,21
826	26,9	33,9	18,5	21,9	6,6	0,68	373,5	24,2	11,58	10,3	4,068	2,53	4,21
828	19,6	40,1	5,9	29,3	7,5	0,77	361	22,1	11,35	10,88	4,305	2,53	3,76
908	43,7	20,2	44,9	14,9	2,7	0,15	374,5	34,1	12,32	9,194	3,673	2,50	2,97
909	24,8	24,6	26,5	18	3,3	0,29	364,5	29	11,88	10,04	3,999	2,51	3,13
926	22,8	47,3	2,5	33	7	0,74	418	19	11,44	10,89	4,23	2,57	10,13

A Tabela 4.41 e a Figura 4.44 mostram que os resultados obtidos pelas correlações propostas apresentam precisão bem maior quando comparadas aos obtidos pelos principais métodos da literatura.

Tabela 4.41 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos

		Desvio em % em massa de HC_{AROM} dados experimentais obtidos por CG-MS				
Desvio % massa	Equação 4.63	Equação 4.64	***ndm***	Riazi	Dhulesia	Kellog
MEDIO Absoluto	3,0	2,5	18,8	12,1	22,5	13,4
MINIMO	0,0	0,1	8,5	2,7	3,5	1,3
MÁXIMO	9,5	8,9	40,1	18,7	46,9	53,6
R^2	0,9432	0,9484	0,5432	0,6744	0,3403	0,2524

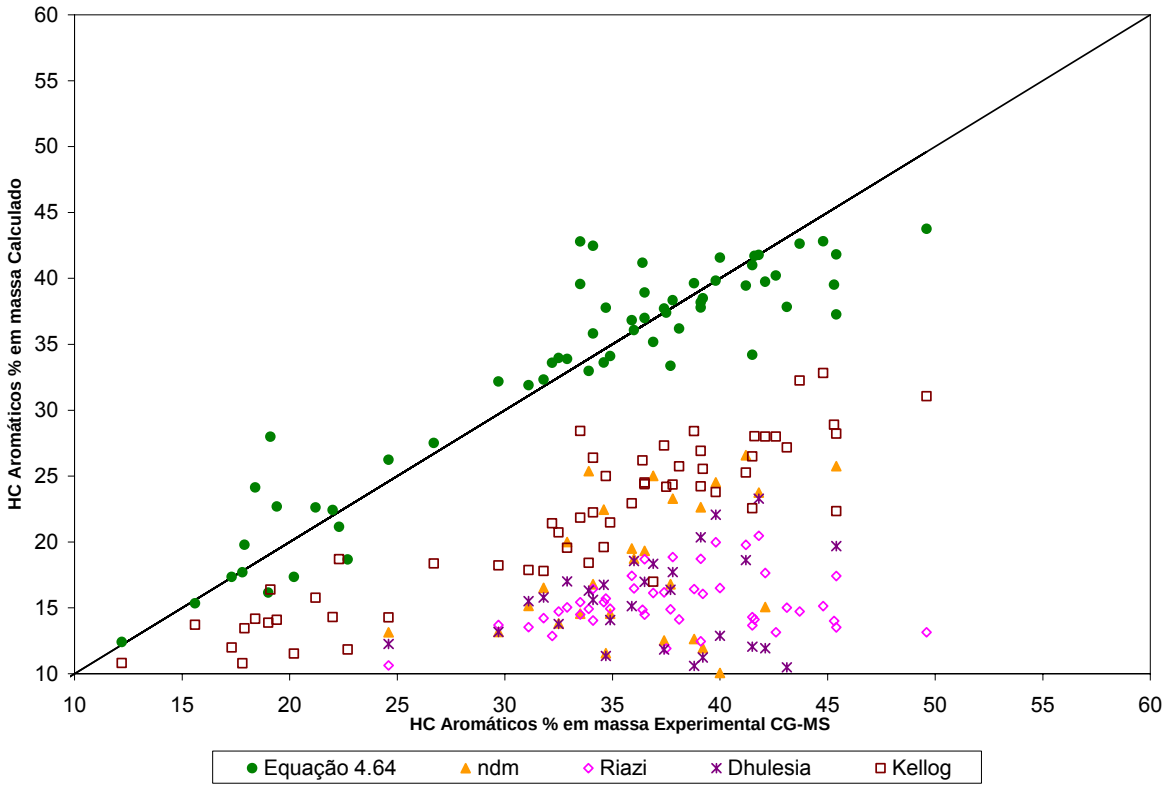


Figura 4.44 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos comparados aos da literatura

Esses modelos propostos foram também aplicados a um segundo conjunto de dados de 20 frações de gasóleos diferentes, que não foram utilizadas no seu desenvolvimento. Novamente verificou-se que estes modelos apresentam os melhores resultados, conforme verificado na Figura 4.45 e na Tabela 4.42 .

Tabela 4.42 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos em gasóleos para o segundo conjunto de dados

		Desvio em % em massa de HC_{AROM} dados experimentais obtidos por CG-MS				
DESVIO ABSOLUTOS	Equação 4.63	Equação 4.64	***ndm***	Riazi	Dhulesia	Kellog
MEDIO	3,1	3,2	20,2	11,7	19,6	15,0
MINIMO	0,1	0,1	5,7	1,0	7,2	1,6
MÁXIMO	7,6	8,1	41,5	37,1	41,5	51,3

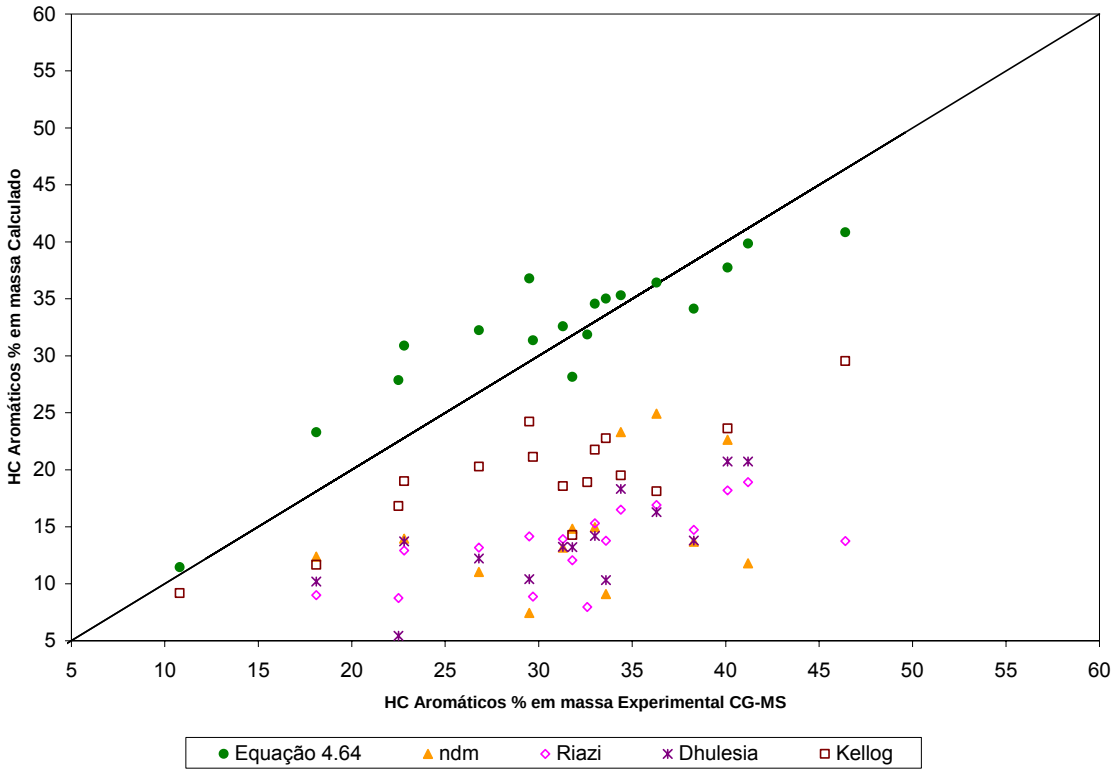


Figura 4.45 Resultados do modelo proposto para a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos comparado aos da literatura para um segundo conjunto de dados

Para a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos, HC_{PAR}, as melhores correlaçoes obtidas para gasóleos foram:

- utilizando A, B e a densidade com 4 parâmetros:

$$HC_{PAR} = -639{,}944 + 232{,}872 \times \frac{A}{B} + 57{,}231 \times \frac{^{o}API}{(A/B)} - 19{,}844 \times {}^{o}API \tag{4.65}$$

- utilizando A, B e a densidade com 6 parâmetros:

$$HC_{PAR} = 5988{,}895 + 246{,}295 \times A - 629{,}02 \times B + 2174{,}94 \times \frac{A}{B} - 8893{,}84 \times \frac{d_{15,6/15,6}}{(A/B)} + 3024{,}408 \times d_{15,6/15,6} \tag{4.66}$$

A Tabela 4.43 e a Figura 4.46 mostram os resultados obtidos, indicando que as correlações propostas apresentam precisão bem maior quando comparadas aos obtidos pelos principais métodos da literatura.

A mesma situação se verificou também para o segundo conjunto de dados de 20 gasóleos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.44 e Figura 4.47

Tabela 4.43 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos em gasóleos

		Desvio em % em massa de HC_{PAR} dados experimentais obtidos por CG-MS			
DESVIOS ABSOLUTOS	Equação 4.65	Equação 4.66	***ndm***	Riazi	Kellog
MEDIO	3,3	3,0	31,8	38,7	27,0
MINIMO	0,0	0,1	13,0	22,8	10,1
MÁXIMO	10,2	10,6	42,5	49,0	54,3
R^2	0,9057	0,9240	0,7643	0,8147	0,3376

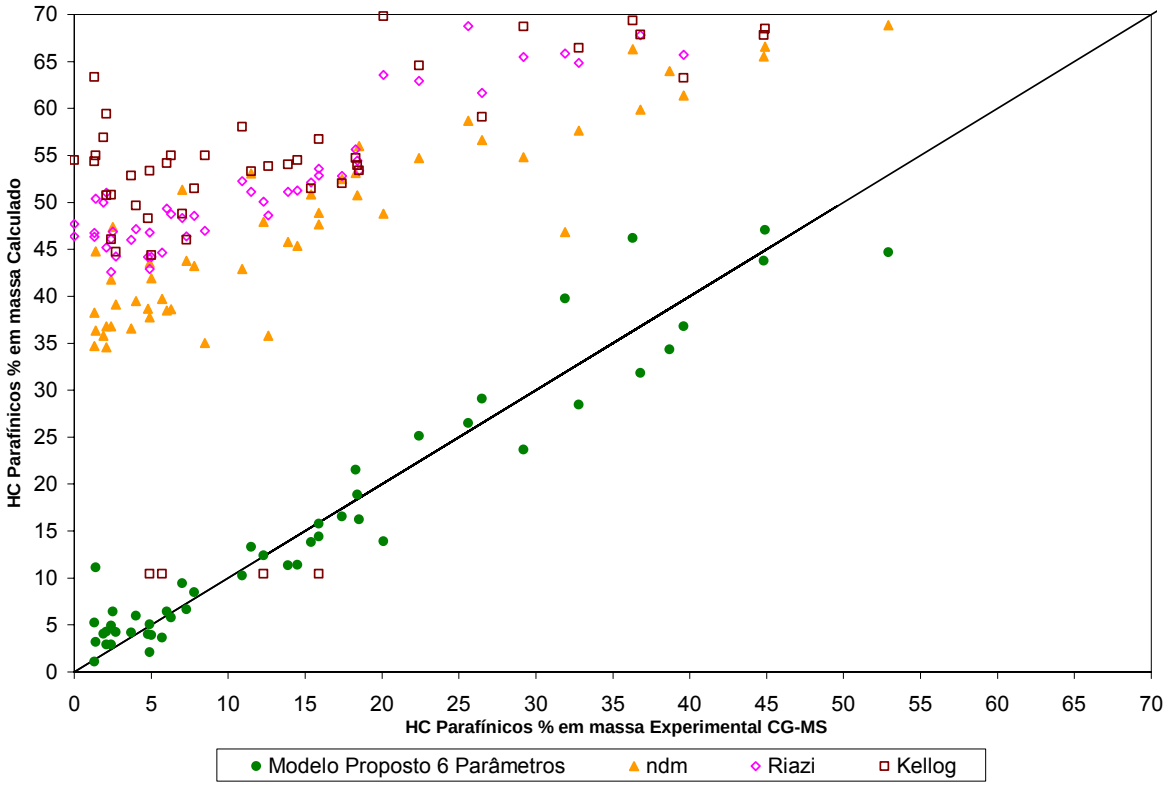


Figura 4.46 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos comparado aos da literatura

Tabela 4.44 Comparação dos resultados das correlações propostas com os da literatura para a porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos em gasóleos para o segundo conjunto de dados

		Desvio em % em massa de HC_{PAR} dados experimentais obtidos por CG-MS			
DESVIOS ABSOLUTOS %	Equação 4.65	Equação 4.66	***ndm***	Riazi	Kellog
MEDIO	3,7	3,3	32,5	11,1	13,8
MINIMO	0,2	0,1	11,0	1,0	0,6
MÁXIMO	9,2	7,8	42,5	48,9	43,8

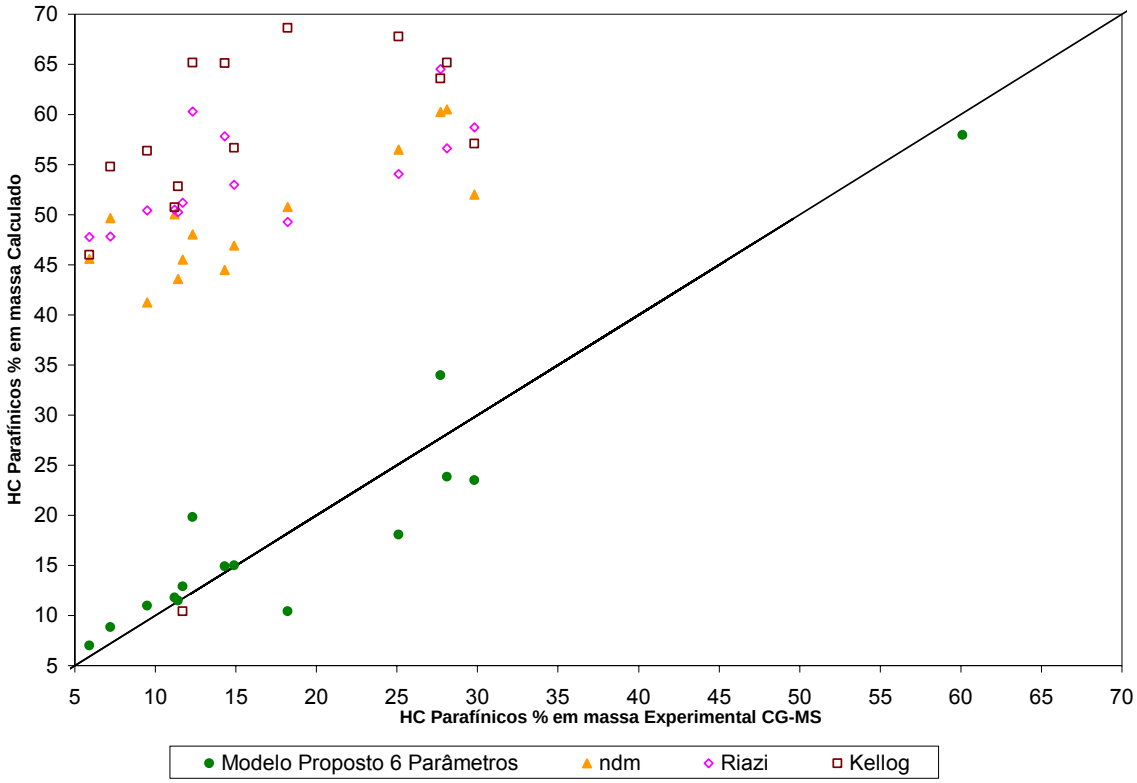


Figura 4.47 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos parafínicos comparado aos da literatura para um segundo conjunto de dados

A porcentagem de hidrocarbonetos naftênicos, HC_{NAFT}, pode ser estimada pelas duas formas alternativas, apresentadas a seguir:

- pelas porcentagens de aromáticos, parafínicos e sulfurados:

$$HC_{NAFT} = 100 - HC_{AROM} - HC_{PAR} - C_{SULF} \tag{4.67}$$

Onde HC_{AROM} é dado pelas Equações 4.63 ou 4.64; HC_{PAR} é dado pelas Equações 4.65 ou 4.66 e C_{SULF}, porcentagem de compostos sulfurados, é dado pela Equação 4.68, a seguir.

$$C_{SULF} = -42{,}137 - 22{,}26 \times A + 54{,}679 \times B + 157{,}34 \times d_{15,6/15,6} - 254{,}656 \times \frac{d_{15,6/15,6}}{(A/B)} + 5{,}195 \times (\%S) \tag{4.68}$$

- pelas porcentagens de hidrocarbonetos parafínicos e de saturados:

$$HC_{NAFT} = HC_{SAT} - HC_{PAR} \tag{4.69}$$

Onde HC_{PAR} é dado pelas Equações 4.65 ou 4.66 e $HC_{SAT,}$ dado pela Equação 4.70, a seguir:

$$HC_{SAT} = 522{,}89 + 60{,}405 \times A - 142{,}667 \times B + -553{,}287 \times d_{15{,}6/15{,}6} \quad (4.70)$$

Onde:

HC_{SAT}: porcentagem de hidrocarbonetos saturados em massa;

C_{SULF}: porcentagem de compostos sulfurados;

A; *B:* parâmetros da equação de Walther-ASTM;

$d_{15,6/15,6}$; API: densidade a 15,6/15,6 ^{o}C e ^{o}API da fração;

%S: teor de enxofre em massa da fração.

A porcentagem de hidrocarbonetos poli-aromáticos foi correlacionada como:

$$HC_{POLIAROM} = -188{,}047 - 61{,}501 \times A + 157{,}582 \times B - 896{,}873 \times \frac{d_{15{,}6/15{,}6}}{(A/B)} + 579{,}632 \times d_{15{,}6/15{,}6} - 0{,}04 \times PA \quad (4.71)$$

Os resultados para estimativa das porcentagens de hidrocarbonetos naftênicos e poli-aromáticos estão mostrados na Tabela 4.45 e na Figura 4.48.

.

Tabela 4.45 Resultados do modelo para estimativa de porcentagem de hidrocarbonetos e compostos sulfurados em gasóleos

	Naftênicos Equação 4.67	Naftênicos Equação 4.69	Poliaromáticos
DESVOS ABSOLUTOS %	Desvio em %	Desvio em %	Desvio em %
MEDIO	3,0	3,1	1,6
MINIMO	0,1	0,0	0,0
MÁXIMO	9,3	10,0	9,5

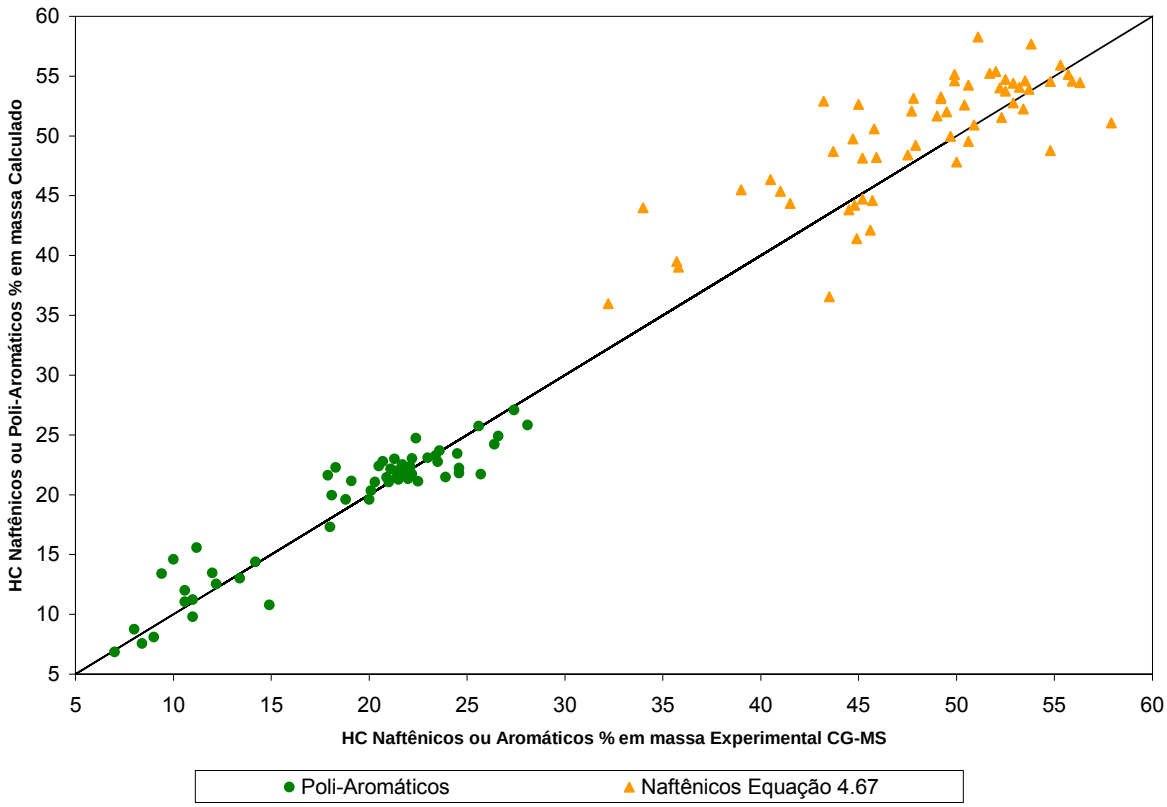


Figura 4.48 Resultados do modelo proposto para cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos naftênicos e poli-aromáticos

4.14 ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE CARBONO SATURADO E AROMÁTICO USANDO OS PARÂMETROS A E B

Devido ao grande retorno econômico em se utilizar o resíduo de vácuo do petróleo para a produção de frações leves por processos de conversão, entre os quais o de craqueamento catalítico, há necessidade de se conhecer características químicas destes resíduos para utilização como matéria-prima destes processos. Entre estas características as porcentagens de carbono saturado e aromático são importantes, razão pela qual se buscou neste trabalho desenvolver métodos para estimar estes valores, determinados em laboratórios por RMN.

As correlações foram obtidas a partir de dados de 33 resíduos dos diversos petróleos estudados, com porcentagem de carbono saturado entre 60 e 90%; relação carbono-hidrogênio entre 6,4 e 8,6; ponto inicial de destilação entre 345 e 580° C, ^{o}API entre 4 e 27 e viscosidade a 100°C entre 7 e 30000 mm^{2}/s.

A Tabela 4.46 mostra parte dos dados utilizados na obtenção da correlação e a Tabela 4.47 mostra os resultados obtidos pela correlação proposta. Essa correlação também foi aplicada a um segundo conjunto de dados, composto por 50 resíduos, diferentes daqueles usados para sua obtenção. Em ambos os casos a correlação proposta apresentou bons resultados conforme pode ser verificado nas Figuras 4.49 e 4.50.

As melhores correlações obtidas foram as seguintes:

- Usando-se apenas os parâmetros *A* e *B*:

$$\%C_{SAT} = 611{,}748 + 19{,}92 \times A - 67{,}388 \times B - 182{,}574 \times \frac{A}{B} \tag{4.72}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade:

$$\%C_{SAT} = 197{,}948 + 21{,}771 \times \frac{A}{B} - 186{,}023 \times d_{15,6/15,6} \tag{4.73}$$

- Usando-se *A* e *B*, a densidade, o teor de enxofre e de asfaltenos:

$$\%C_{SAT} = 69{,}391 + 1{,}9502 \times \frac{^{o}API}{(A/B)} - 1{,}059 \times (\%S) - 0{,}465 \times (\%ASF) \tag{4.74}$$

- Usando-se os parâmetros *A* e *B*, a densidade e a relação carbono/hidrogênio:

$$\%C_{SAT} = 166{,}904 + 23{,}615 \times \frac{A}{B} - 109{,}236 \times d_{15,6/15,6} - 6{,}633 \times (C/H) \tag{4.75}$$

$$\%C_{A} = 100 - \%C_{SAT} \tag{4.76}$$

Onde:

$\%C_{SAT}$; $\%C_{A}$:	porcentagem de carbono saturado e de carbono aromático em massa;
$d_{15,6/15,6}$:	densidade do resíduo a 15,6/15,6 ^{o}C.
^{o}API:	^{o}API do resíduo;
%S; %ASF:	porcentagem em massa de enxofre e de asfaltenos.
(C/H):	relação carbono-hidrogênio em massa.

Tabela 4.46 Dados para estimativa de porcentagem de carbono saturado, carbono aromático e relação carbono-hidrogênio em resíduos

Petróleo	Temp. Inicial °C	C Aromá-tico %	C Satu-rado % massa	Relação C/H em massa	A	B	A/B	°API	Enxofre	Nitro-gênio % massa	Ponto de fluidez °C
811	407	11,08	88,92	6,440	7,8334	3,0011	2,6102	27,51	0,095	0,2	51
811	349	11,68	88,32	6,440	7,9033	3,0127	2,6233	25,50	0,103	0,3	51
811	509	16,4	83,6	6,680	7,7407	2,9043	2,6653	21,80	0,124	0,46	51
811	544	16,39	83,61	6,840	7,612	2,8323	2,6876	20,31	0,14	0,47	51
826	394	30,58	69,42	7,340	9,5956	3,5942	2,6698	11,70	0,86	0,78	24
926	397	25,4	74,6	7,390	10,524	3,9603	2,6575	12,51	0,94	0,6	21
828	383	27,5	72,5	7,420	9,6825	3,6055	2,6855	9,60	0,9	0,66	30
828	339	26	74	7,560	9,4907	3,5592	2,6665	12,20	0,88	0,55	9
809	350	29,72	70,28	7,590	9,629	3,5961	2,6776	11,89	0,92	0,75	27
818	410	31,2	68,8	7,640	9,7317	3,6627	2,657	12,10	0,74	0,58	9
818	345	31,01	68,99	7,640	9,6362	3,5898	2,6843	10,50	0,74	0,68	27
926	503	25,5	74,5	7,670	9,6501	3,574	2,7001	9,51	1,04	0,687	48
826	493	29,94	70,06	7,680	9,3475	3,43	2,7252	8,60	0,95	1,05	51
818	495	28,88	71,12	7,790	9,8215	3,6247	2,7096	8,10	0,78	0,81	48
926	536	32,9	67,1	7,820	9,5623	3,509	2,7251	8,50	1,02	0,84	57
926	563	32,3	67,7	7,870	9,2651	3,3704	2,749	6,81	1	1,06	78
809	390	31,02	68,98	7,880	9,5513	3,5483	2,6918	10,90	0,93	0,81	30
826	548	34,37	65,63	7,890	9,4212	3,4169	2,7572	5,29	0,96	1,3	87
828	514	34,7	65,3	8,080	9,7757	3,5789	2,7315	6,90	0,95	0,86	63
828	566	34,6	65,4	8,100	9,872	3,5901	2,7498	5,71	0,96	0,89	87
809	380	30,58	69,42	8,140	9,8126	3,5943	2,73	7,59	0,97	1,07	66
818	507	35,38	64,62	8,170	9,917	3,6115	2,746	5,20	0,78	1,03	84
809	561	36,68	63,32	8,490	9,624	3,4983	2,751	6,00	0,96	1,17	78

Tabela 4.47 Resultados das correlações para estimativa de porcentagem de carbono saturado e carbono aromático em resíduos por RMN

	Eq. 4.72	Eq. 4.73	Eq. 4.74	Eq. 4.75
DESVIOS ABSOLUTOS	Desvio em % de C_{SAT}	Desvio em % de C_{SAT}	Desvio em % de C_{SAT}	Desvio em % de C_{SAT}
MEDIO	3,5	2,2	1,6	3,1
MINIMO	0,0	0,0	0,0	0,0
MÁXIMO	10,5	6,7	6,8	9,2
R^2	0,8856	0,9018	0,9133	0,8903

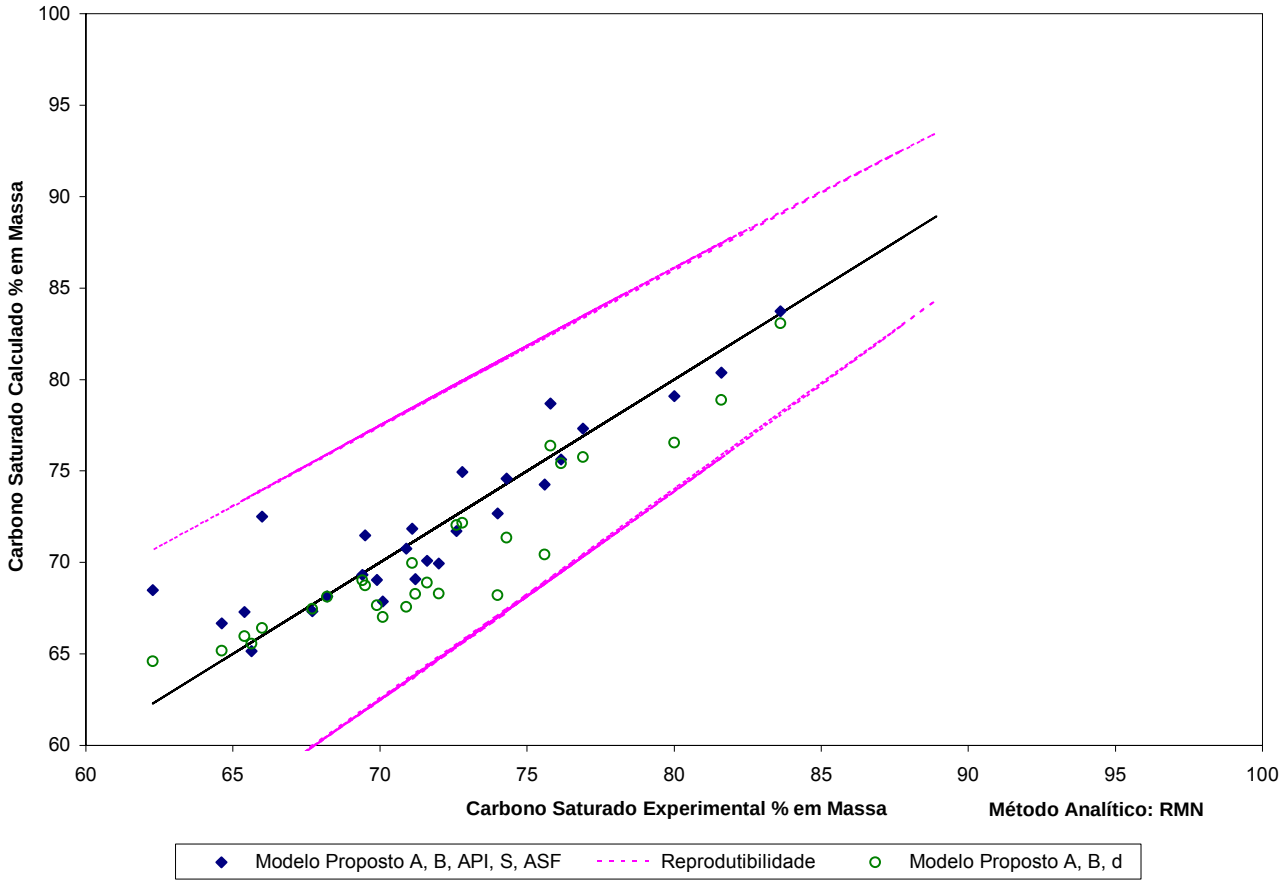


Figura 4.49 Resultados das correlações propostas para carbono saturado

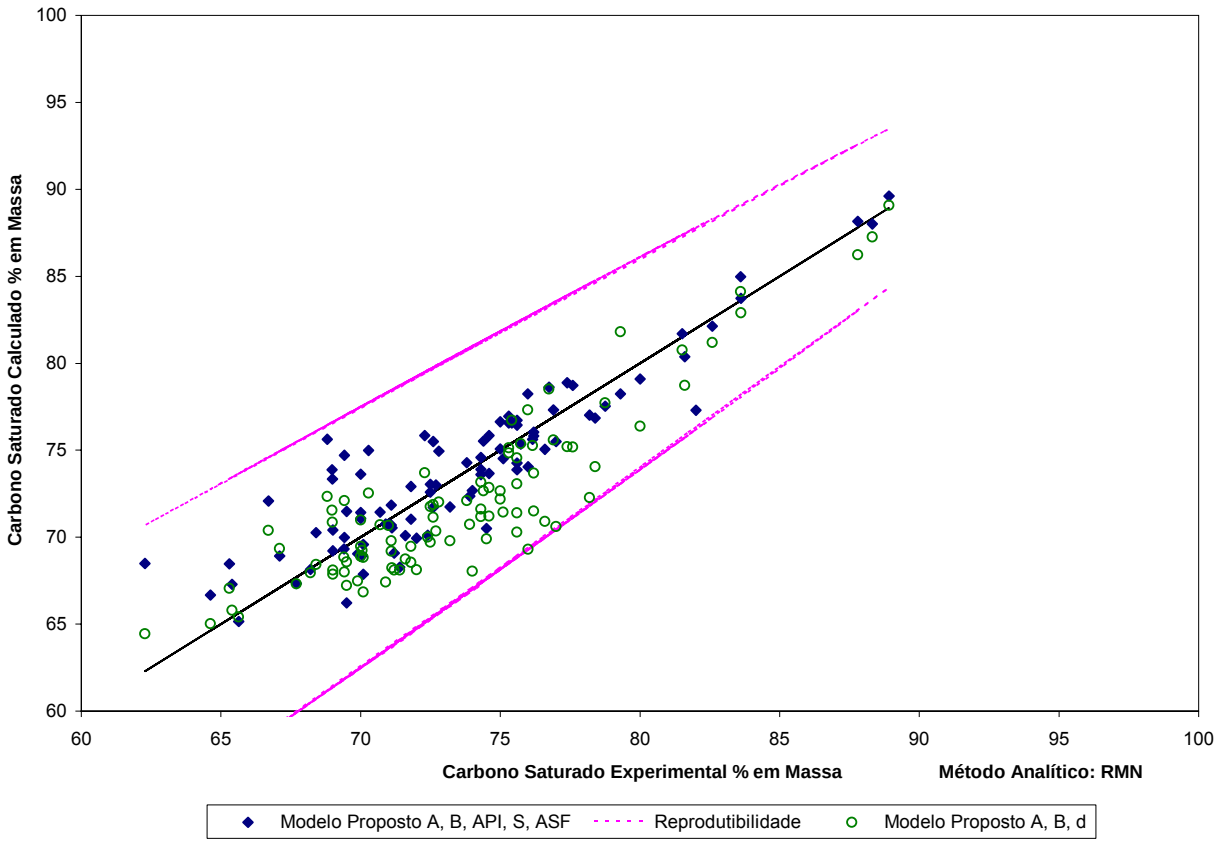


Figura 4.50 Resultados das correlações propostas para carbono saturado para um segundo conjunto de dados

4.15 ESTIMATIVA DA RELAÇÃO CARBONO-HIDROGÊNIO USANDO OS PARÂMETROS A E B

A correlação obtida para a relação carbono-hidrogênio em resíduos determinado pelo método ASTM D 5291 foi a seguinte:

- Usando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade ^{o}API:

$$\ln(C/H) = 1{,}564 - 0{,}216 \times \frac{A}{B} - 0{,}012 \times API + 0{,}006 \times \frac{API}{(A/B)} \qquad (4.77)$$

Essa correlação foi obtida a partir de dados dos diversos petróleos estudados, para um total de 33 resíduos, com relação carbono-hidrogênio entre 6,4 e 8,6; ponto inicial de destilação entre 345 e 580 ^{o}C, ^{o}API entre 4 e 27 e viscosidade 100°C entre 7 e 30000 mm^2/s. Parte dos dados é mostrada na Tabela 4.47.

Os resultados obtidos a partir desta equação foram comparados com os obtidos por Winn(1957), Equação 4.78, e por Guthrie (1960), Equações 4.79 a 4.81:

$$(C/H) = 71{,}7114 \times \frac{\left(d_{15,6/15,6}\right)^{2,1797}}{\left(PEMe+460\right)^{0,293}} \tag{4.78}$$

$$(\%H) = m - 15 \times d_{15,6/15,6} \tag{4.79}$$

$$(\%C) = 100 - \%H - \%S - \%N - \%O \tag{4.80}$$

$$(C/H) = \frac{\%C}{\%H} \tag{4.81}$$

Onde:

C/H:	relação carbono-hidrogênio do resíduo em massa;
$d_{15,6/15,6}$:	densidade de fração a 15,6/15,6°C;
°*API:*	densidade em graus API do resíduo;
%C, *%H*, *%S*, *%N*, *%O* :	representam a porcentagem em massa de carbono, de hidrogênio, de enxofre, de nitrogênio e de oxigênio,
m:	24,5 para 0<°API<9
	25 para 9<°API<20
	25,2 para 20<°API<30

A Tabela 4.48 e a Figura 4.51 mostram que a correlação proposta apresenta melhores resultados do que as de Winn e de Guthrie. Os resultados obtidos pelo método de Winn apresentam maior desvio, em função de o mesmo ter sido proposto para frações de petróleo bem mais leves do que os resíduos.

Os resultados obtidos pelo método de Guthrie mostram sempre desvios positivos, pois os resultados obtidos para a porcentagem de hidrogênio são sempre menores do que os valores experimentais. A correlação proposta também foi aplicada a um segundo conjunto de dados, composto por 50 resíduos, diferentes daqueles usados para sua obtenção, apresentando também resultados superiores aos dos outros métodos, conforme Figura 4.52.

Tabela 4.48 Comparação dos resultados obtidos pela correlação proposta com os da literatura para relação carbono-hidrogênio em resíduos

	PROPOSTA A, B, °API		Winn		Guthrie	
DESVIOS ABSOLUTOS	Desvio	Desvio %	Desvio	Desvio %	Desvio	Desvio %
MEDIO	0,3	3,5	0,9	11,4	0,9	11,4
MINIMO	0,0	0,0	0,0	0,6	0,4	4,8
MÁXIMO	0,6	8,1	2,2	33,3	1,4	20,3
R^2	0,9400		0,7754		0,7774	

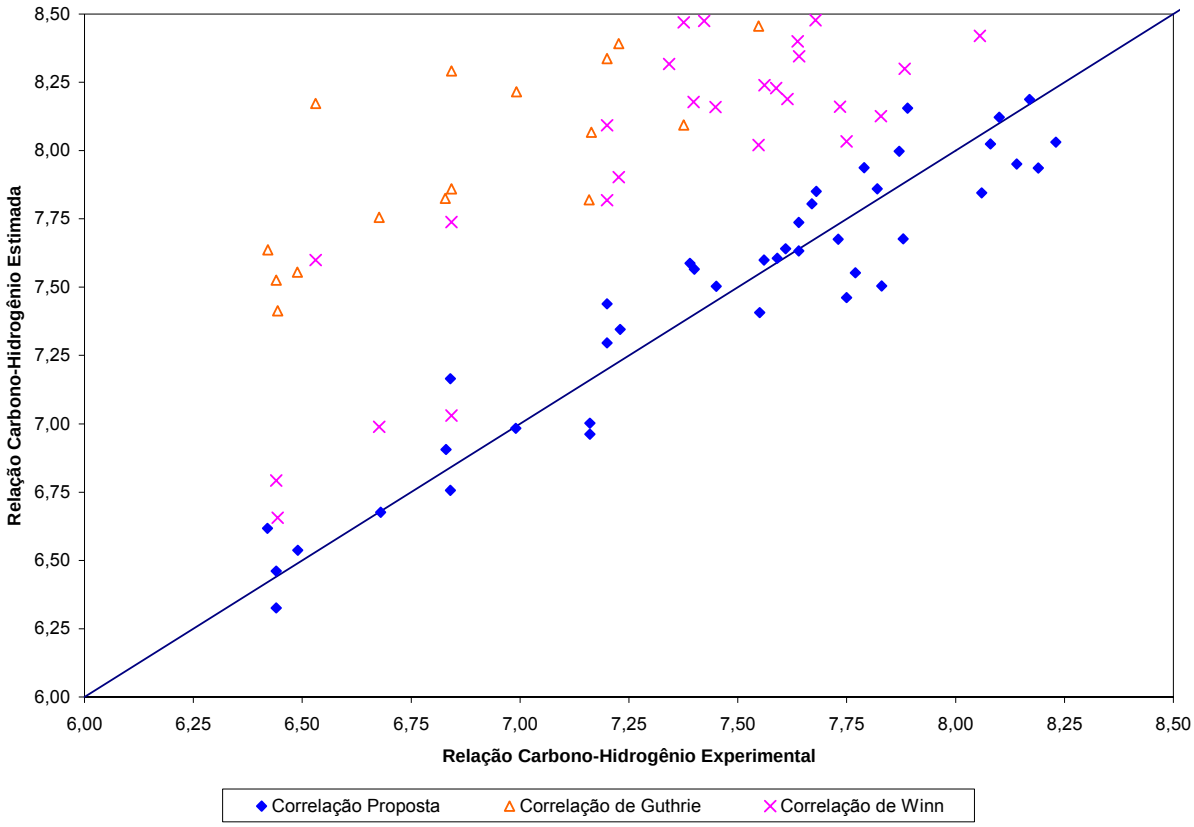


Figura 4.51 Resultados da correlação proposta para relação carbono-hidrogênio comparado com outros modelos da literatura.

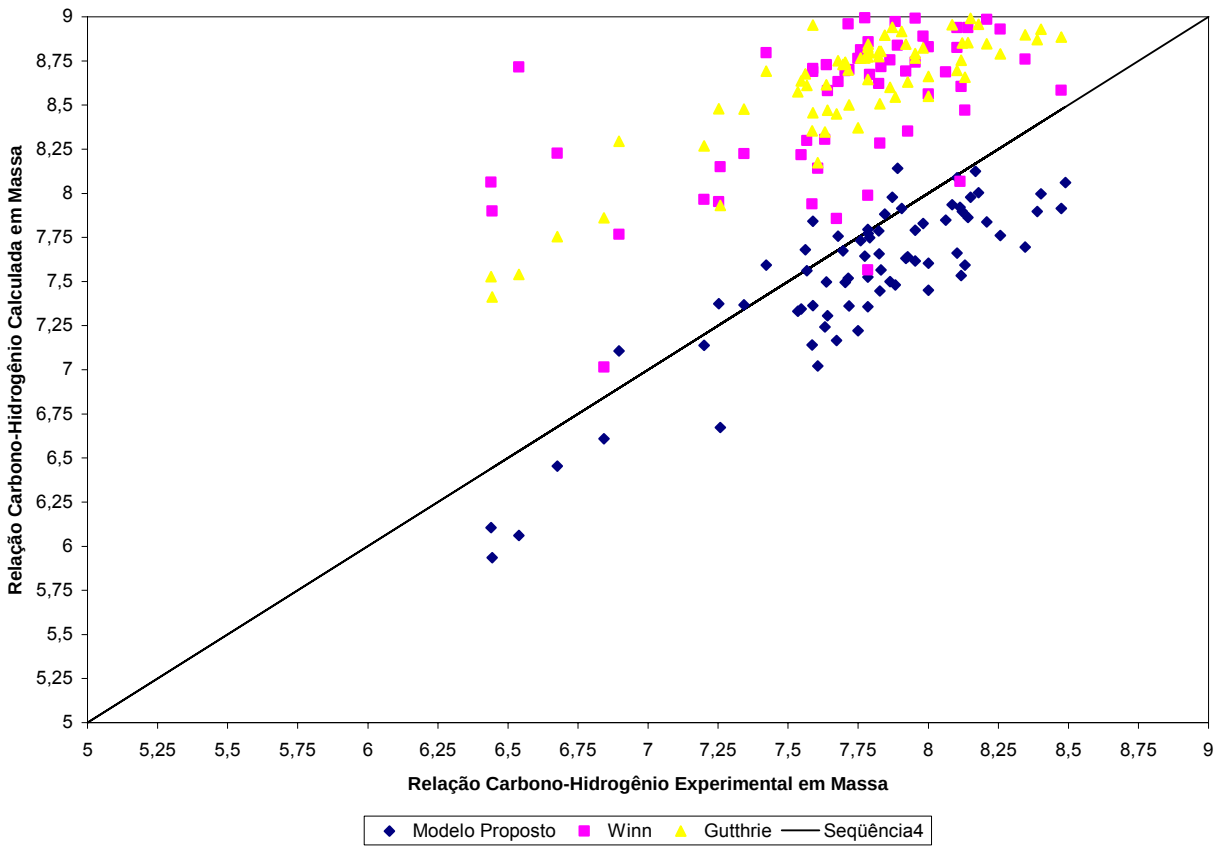


Figura 4.52 Resultados da correlação proposta para relação carbono-hidrogênio comparado com outros modelos para um segundo conjunto de dados.

4.16 ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES LIGADAS À COMPOSIÇÃO QUÍMICA COM OS PARÂMETROS A E *B*

Como discutido na Introdução e nos Capítulos anteriores a esse, as diversas propriedades físicas necessárias para caracterizar as frações de petróleo nem sempre estão disponíveis, sendo por vezes calculadas por métodos estimativos. Diversas são as correlação existentes, entre as quais se destacam as do *API – Technical Data Book on Petroleum Refining* (2002).

Na maioria dos casos, são usados os fatores de caracterização nestas correlação, entre os quais se destaca o fator de caracterização de Watson, Kw. Com o objetivo de avaliar estas correlações e, principalmente, avaliar a possibilidade de usar os parâmetros A e B e o fator proposto $^{o}API/(A/B)$, foram avaliados o ponto

de anilina e de ponto de fuligem de frações estreitas e longas de petróleos obtidos pelo Centro de Pesquisas da Petrobras.

4.16.1 Ponto de Anilina

O ponto de anilina é definido como a temperatura em que iguais volumes da amostra e de anilina se mostram completamente solúveis, sendo sua determinação feita segundo a norma ASTM D 611. O ponto de anilina é um ensaio com boa precisão: sua repetibilidade é 0,16 e 0,30 ^{o}C e a reprodutibilidade 0,5 e 1,0 ^{o}C para amostras claras e escuras, respectivamente.

A anilina é um composto polar aromático, logo os hidrocarbonetos aromáticos são os de mais fácil solubilidade, o que se dá em menor temperatura do que para os parafínicos. Os naftênicos são intermediários entre um e outro tipo de hidrocarboneto.

O ponto de anilina é usado como indicativo da aromaticidade da fração de petróleo. As correlações foram obtidas a partir de dados dos diversos petróleos estudados, alcançando um total de 417 frações estreitas com pontos de anilina entre 40 e 120°C, pontos médios de ebulição entre 120 e 550°C, ^{o}API entre 14 e 58 e viscosidades a 40°C entre 0,82 e 125 mm^{2}/s. Parte dos dados é mostrada na Tabela 4.49.

A Figura 4.53 mostra a variação do ponto de anilina com a porcentagem de aromáticos presentes querosene, diesel e gasóleo, verificando-se baixos coeficientes de correlação. Isto se deve a que a porcentagem de aromáticos determinada por espectometria de massa informa a porcentagem de qualquer composto que tenha pelo menos um anel aromático, não determinando a aromaticidade.

Assim, o tamanho da cadeia parafínica ligada ao anel aromático influenciará a solubilidade em anilina: maiores cadeias parafínicas reduzirão o caráter aromático da fração, além da influência dos hidrocarbonetos naftênicos, resultando em valores mais elevados para o ponto de anilina.

Tabela 4.49 Alguns dos dados para estimativa de ponto de anilina

Petróleo	PEMV oC	Densi-dade relativa 20/4	Densi-dade relativa 15,6/15,6	Indice Refra-ção	K_W	A	B	A/B	$^{o}API/(A/B)$	P.Anilina Kelvin
769	287,5	0,8666	0,8703	1,4839	11,5250	9,9780	4,070	2,45	12,68	334,6
777	249,5	0,8440	0,8478	1,4710	11,5580	9,8251	4,076	2,41	15,07	330,0
718	188,5	0,7992	0,8031	1,4445	11,7070	9,2024	3,922	2,35	19,05	328,6
861	142	0,7712	0,7753	1,4325	11,7040	8,6450	3,780	2,29	22,30	320,1
721	271,5	0,8503	0,8541	1,4750	11,6310	9,9565	4,090	2,43	14,04	335,8
666	290,5	0,8498	0,8536	1,4750	11,7720	9,6715	3,947	2,45	13,77	343,5
668	235,5	0,8302	0,8343	1,4622	11,6390	9,2906	3,857	2,41	15,82	337,7
894	287,5	0,8629	0,8667	1,4800	11,5740	9,7164	3,967	2,45	12,93	336,3
670	262,5	0,8293	0,8333	1,4640	11,8550	9,7696	4,034	2,42	15,81	342,4
719	260,5	0,8553	0,8591	1,4764	11,4850	9,5159	3,924	2,42	13,37	330,8
720	288	0,8515	0,8553	1,4754	11,7310	9,7181	3,971	2,45	14,01	341,4
809	270,5	0,8595	0,8633	1,4802	11,5010	9,8071	4,027	2,44	13,06	332,0
787	321	0,8951	0,8988	1,4967	11,3780	10,3930	4,185	2,48	10,44	331,4
721	241,5	0,8353	0,8391	1,4655	11,6170	9,6826	4,024	2,41	14,86	333,0
669	186	0,7943	0,7981	1,4416	11,7590	8,5512	3,665	2,33	19,63	327,2
873	210	0,8163	0,8203	1,4541	11,6360	9,3150	3,923	2,37	17,27	330,8
894	241,5	0,8353	0,8393	1,4655	11,6150	9,6826	4,024	2,41	15,42	333,0
874	310	0,8882	0,8919	1,4910	11,3950	10,5040	4,234	2,48	10,94	333,8
34	162,5	0,7879	0,7918	1,4386	11,6460	8,7548	3,782	2,32	20,39	322,5
666	315,5	0,8633	0,8671	1,4819	11,7580	9,7343	3,943	2,47	12,54	344,1
809	235	0,8440	0,8478	1,4695	11,4500	9,7084	4,050	2,40	14,43	324,6
873	133	0,7532	0,7575	1,4222	11,8930	8,7282	3,823	2,28	24,22	327,4
669	265	0,8452	0,8490	1,4716	11,6540	9,8250	4,051	2,43	14,21	335,1
908	343	0,8374	0,8412	1,4681	12,3050	9,5647	3,862	2,48	14,17	361,3
769	264	0,8595	0,8633	1,4802	11,4550	9,8111	4,037	2,43	13,07	329,7
669	314	0,8705	0,8742	1,4849	11,6520	10,0200	4,048	2,48	12,05	341,8
861	216	0,8172	0,8208	1,4553	11,6780	9,2320	3,874	2,38	17,16	334,2
873	264,5	0,8424	0,8462	1,4711	11,689	9,7964	4,0264	2,43301	14,358	340,1
259	339,5	0,8414	0,84521	1,471	12,224	9,3363	3,7692	2,47698	14,3879	360,1
34	188,5	0,7977	0,8017	1,4441	11,727	8,9287	3,8082	2,34459	19,1931	329,0
722	377,5	0,8723	0,87616	1,4844	12,031	9,8222	3,9035	2,51626	12,2065	363,4

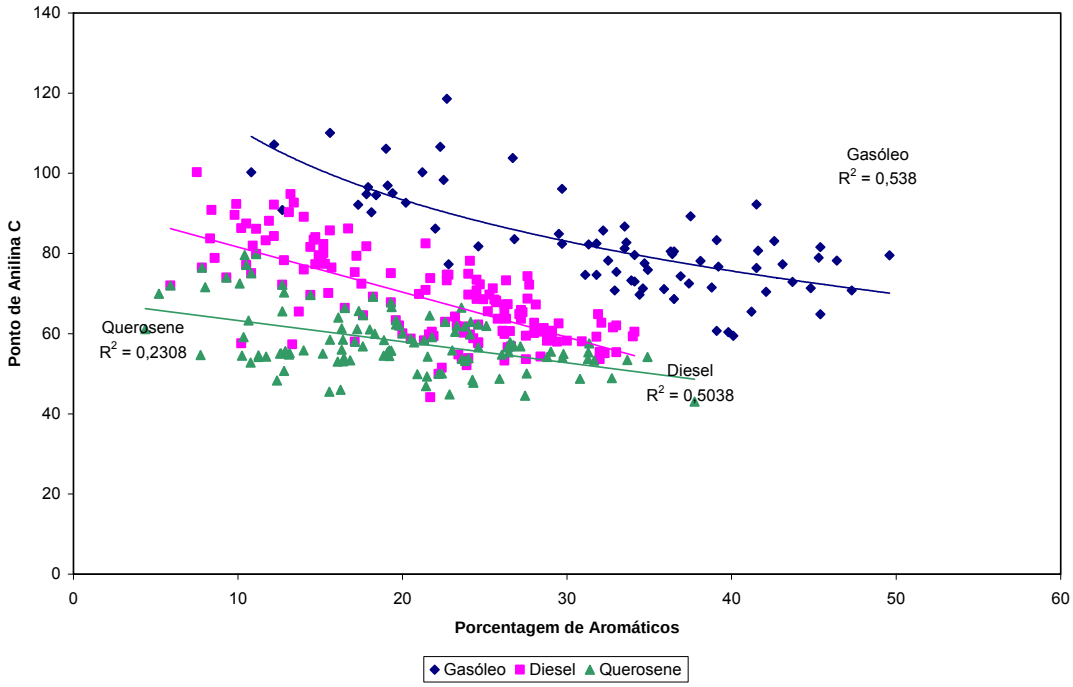


Figura 4.53 Ponto de anilina versus porcentagem de aromáticos

A melhor correlação obtida neste trabalho para estimativa do ponto de anllina, com os parâmetros da equação Walther-ASTM foi a seguinte:

$$PA_C = -171{,}7156 + 0{,}7392 \times 10^{(A/B)} + 1{,}7744 \times {}^{o}API - 3{,}379 \times \frac{10^{(A/B)}}{{}^{o}API} \qquad (4.82)$$

Onde:

A; B: parâmetros da equação de Walther-ASTM;

^{o}API: densidade API;

PA_C: ponto de anilina em ^{o}C.

Estas correlações foram comparadas com as seguintes existentes na literatura:

API (1998):

$$PA_R = -1253{,}7 - 0{,}139 \times PEMe + 107{,}8 \times K + 868{,}7 \times d_{15,6/15,6} \qquad (4.83)$$

Onde:

PA_R: ponto de anilina em R.

PEMe: ponto de ebulição mediano em R.

K: fator de caracterização de Watson.

$d_{15,6/15,6}$: densidade a 15,6/15,6 ^{o}C.

Linden (1949):

$$PA_C = -183{,}3 - 0{,}27 \times {}^{o}API \times PEMe^{1/3} + 0{,}317 \times PEMe \tag{4.84}$$

Albahri (2003):

$$PA_C = -9805{,}269 \times Ri + 711{,}8576 \times d_{15,6/15,6} + 9778{,}7069 \tag{4.85}$$

Nas Equações 4.80 e 4.81 tem-se:

PA_C: ponto de anilina em ^{o}C.

PEMe: ponto de ebulição mediano em K.

^{o}API: grau API.

$d_{15,6/15,6}$: densidade a 15,6/15,6 ^{o}C.

Ri: interseptus índice de refração-densidade.

Os valores dos desvios mínimos, máximos e médios e do coeficiente de correlação R^2, apresentados na Tabela 4.50 e Figura 4.54, mostram que as correlações propostas têm boa confiabilidade, com melhor precisão do que as existentes na literatura.

A correlação proposta foi também avaliada para outros dados experimentais, com faixa de variação dos valores das diversas propriedades mais ampla, mostrando-se ainda com melhor precisão do que os outros modelos da literatura, como pode ser verificado na Figura 4.55.

Tabela 4.50 Resultados das correlações para estimativa de ponto de anilina

	PROPOSTA A, B, A/B,d,		API		Linden		Albahri	
DESVIOS ABSOLUTOS	Desvio em Rankine	Desvio %	Desvio em Rankine	Desvio %	Desvio em Rankine	Desvio %	Desvio em Rankine	Desvio %
MEDIO	1,8	2,8	3,6	5,3	5,5	7,8	27,0	43,4
MINIMO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3
MÁXIMO	7,9	16,6	11,3	21,5	36,7	47,5	55,6	96,9
R^2	0,9677		0,9194		0,8665		0,3690	
Repetibilidade: 0,5 °C								
Reprodutibilidade: 1 °C								

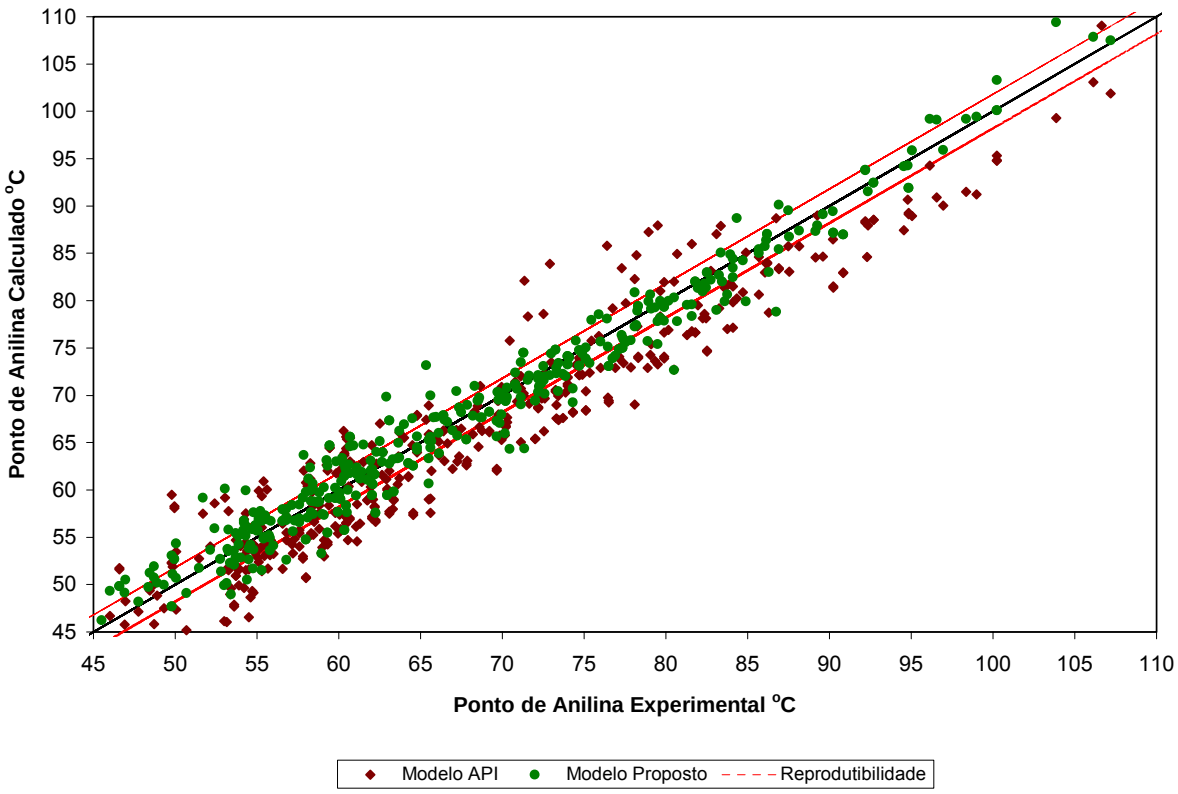


Figura 4.54 Resultados da correlação proposta para ponto de anilina comparados com o modelo API (2005)

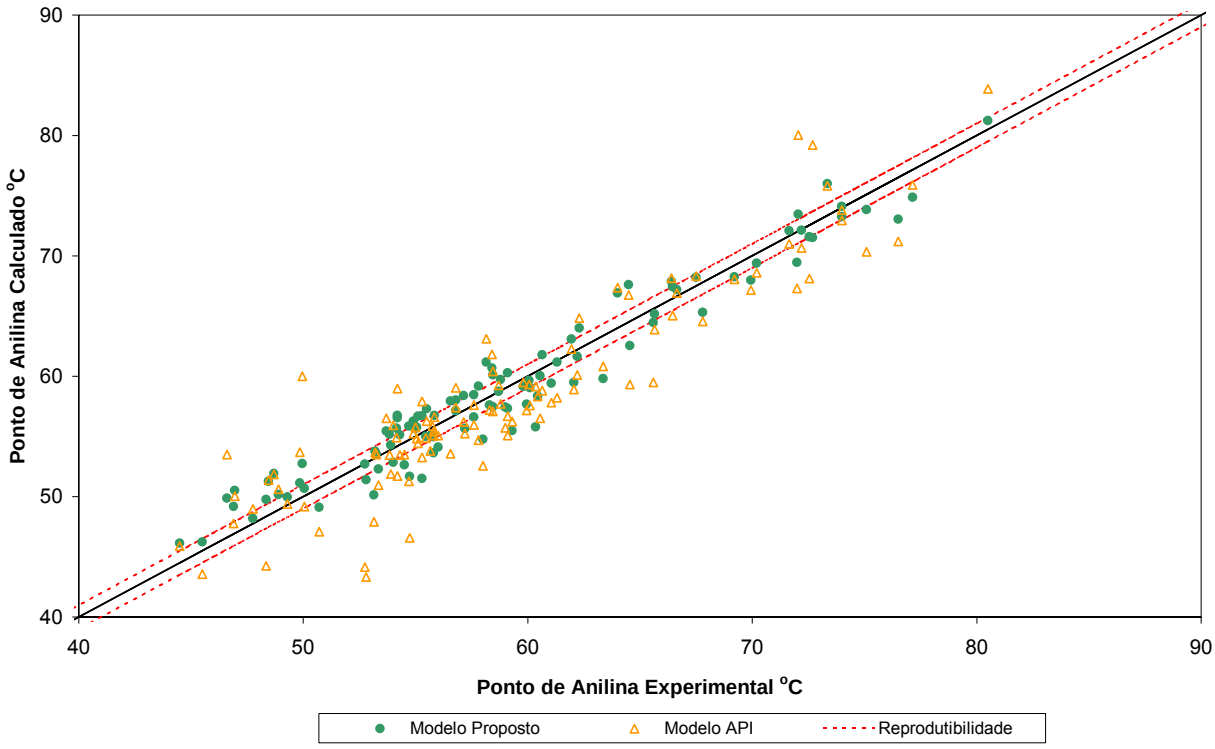


Figura 4.55 Resultados da correlação proposta para ponto de anilina comparados com o modelo API (2005) para um segundo conjunto de dados

4.16.2 Ponto de Fuligem

O ponto de fuligem é definido como a maior altura da chama medida em milímetros que pode ser obtida sem que ocorra a produção de fuligem. Este ensaio é aplicável a combustíveis iluminantes e para combustíveis de turbinas aeronáuticas, indicando a qualidade de combustão do querosene.

Dentre as famílias de hidrocarbonetos, os parafínicos são os que apresentam maiores pontos de fuligem, seguindo-se os naftênicos e aromáticos de acordo com princípios químicos e físico-químicos da combustão. Para um mesmo número de átomos de carbono, os parafínicos, apesar de exigirem maior quantidade de oxigênio para a queima, por conterem maior número de átomos de hidrogênio, apresentam menor ponto de ebulição e menor energia de ligação carbono-carbono e queimam assim, de forma mais completa que os aromáticos.

A determinação do ponto de fuligem é feita segundo a norma ASTM D 1322. O ponto de fuligem por esta norma é um ensaio com a seguinte precisão: repetibilidade 2 mm e a reprodutibilidade 3 mm, respectivamente.

Tal como para o ponto de anilina, verifica-se na Figura 4.56 que a variação do ponto de anilina com a porcentagem de aromáticos no querosene apresenta baixos coeficientes de correlação pelos mesmos motivos já citados, acrescidos do fato de que os di-aromáticos apresentam baixos valores de ponto de fuligem.

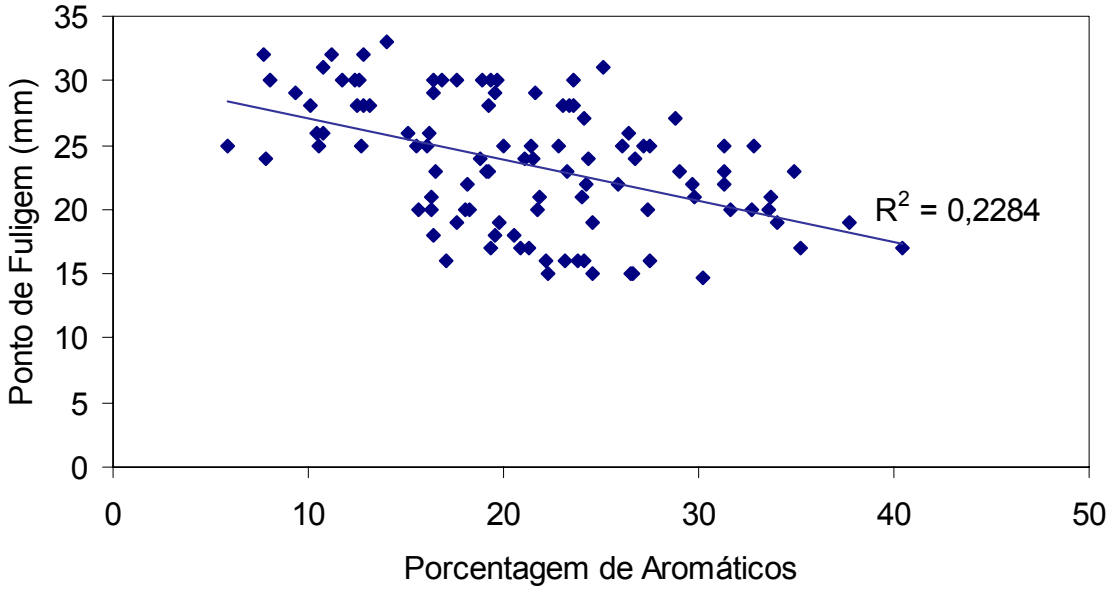


Figura 4.56 Ponto de Fuligem versus Porcentagem de Aromáticos

A correlação foi obtida a partir de dados de querosenes oriundos dos diversos petróleos estudados, alcançando um total de 141 frações estreitas, com ponto de fuligem entre 14 e 33, ponto médio de ebulição entre 120 e 270°C, °API entre 30 e 57 e viscosidade a 40°C entre 0,8 e 3,0 mm^2/s, sendo que parte dos dados é mostrada na Tabela 4.51.

A melhor correlação obtida com os parâmetros da equação Walther-ASTM para cálculo do ponto de fuligem foi a seguinte:

$$\ln(PF) = -1{,}9119 + 1{,}2314 \times \frac{A}{B} + 0{,}1105 \times {}^{O}API + -0{,}1469 \frac{{}^{O}API}{(A/B)} \qquad (4.86)$$

Onde:

PF: ponto de fuligem em milímetros.

A;B: parâmetros da equação de Walther-ASTM

$d_{15,6/15,6}$: densidade a 15,6/15,6 °C.

Tabela 4.51 Alguns dos dados para estimativa de ponto de fuligem

Petróleo	PEMe °C	Aroma-ticos %massa	Densi-dade (°API)	Índice de refração a 20°C	K_W	A	B	A/B	°API/(A/B)	Ponto de Fuligem
927	159,5	23,3	46,7	1,4400	11,59	8,4623	3,6583	2,313	20,19	23
668	235,5	17,6	38,1	1,4622	11,64	9,2906	3,8572	2,409	15,82	19
172	218,5		40,3	1,45907	11,66	9,5585	4,0102	2,384	16,91	20
827	267		32,4	1,4785	11,47	9,2546	3,8120	2,428	13,35	14,7
871	261		41,2	1,4570	12,05	9,4195	3,8963	2,418	17,04	23
768	167	25,1	53,2	1,4280	12,08	9,0641	3,9108	2,318	22,95	31
876	229,5		39,3	1,4610	11,67	10,6086	4,4088	2,406	16,33	20
826	164,5	32,8	48,5	1,4374	11,75	8,7963	3,7925	2,319	20,91	25
720	208,5	21,8	41,7	1,4525	11,67	9,2054	3,8805	2,372	17,58	21
670	240	16,5	42,2	1,4531	11,95	9,2667	3,8647	2,398	17,60	23
873	210		41	1,4541	11,64	9,3150	3,9229	2,375	17,27	20
297	193,5		44,7	1,4474	11,75	9,7639	4,1348	2,361	18,93	23
768	233	10,8	44,6	1,4478	12,06	9,4318	3,9308	2,399	18,59	26
871	187	19,6	50,4	1,4340	12,07	9,1062	3,8952	2,338	21,56	29
666	139,5	11,7	54,7	1,4229	11,92	8,5431	3,7429	2,282	23,97	30
769	136,5	20,0	49,4	1,4325	11,55	6,3202	2,8013	2,256	21,90	25
669	238	20,5	37,6	1,4637	11,62	9,6420	4,0147	2,402	15,66	18
788	218	15,6	40,1	1,4567	11,64	9,1718	3,8495	2,383	16,83	20
757	238,5	12,7	43,8	1,4500	12,05	11,9751	4,9906	2,400	18,25	25
787	194,5	16,4	39,4	1,4561	11,40	9,3153	3,9363	2,367	16,65	18
768	207	10,1	48,2	1,4386	12,10	9,2748	3,9092	2,373	20,32	28
876	130	7,7	55,8	1,4170	11,89	8,4294	3,7012	2,278	24,50	32
908	165	18,9	53,4	1,4280	12,07	8,8872	3,8491	2,309	23,13	30
718	213,5	18,3	41	1,4545	11,66	9,2449	3,8884	2,378	17,24	20

Essa correlação foi comparada com as seguintes existentes na literatura:

API (1998):

$$\ln(PF) = -1{,}028 + 0{,}474 \times K - 0{,}00168 \times PEMe \quad (4.87)$$

Onde:

PEMe: ponto de ebulição mediano em R.

Kw: fator de caracterização de Watson.

^{o}API: grau API.

Albahri (2003):

$$PF = -22{,}97 + 0{,}839 \times {}^{o}API + 0{,}01826 \times PEMe \quad (4.88)$$

Onde:

PEMe: ponto de ebulição mediano em ^{o}C.

^{o}API: grau API.

Jenkins-Walsh (1968):

$$PF = -255{,}26 + 2{,}04 \times PA - 240{,}8 \times \ln(d_{15,6/15,6}) + 7727 \times \frac{d_{15,6/15,6}}{PA} \quad (4.89)$$

Onde:

PA: ponto de anilina em ^{o}C.

$d_{15,6/15,6}$: densidade a 15,6/15,6 ^{o}C.

Os valores dos desvios mínimos, máximos e médios e do coeficiente de correlação R^2, apresentados na Tabela 4.52, mostram que a correlação proposta apresenta confiabilidade superior às demais existentes na literatura para o cálculo do ponto de fuligem. Em apenas três casos os desvios ocorridos estão acima da reprodutibilidade do método. A Figura 4.57 mostra os resultados obtidos para o ponto de fuligem pela correlação proposta versus o valor experimental, bem como a confiabilidade do valor experimental. O modelo proposto foi aplicado a um segundo conjunto de dados, onde também se mostrou superior ao modelo proposto pelo API-Technical Data Book on Petroleum Refining (2005), conforme Figura 4.58.

Tabela 4.52 Comparação dos resultados da correlação proposta com os da literatura para ponto de fuligem de frações de petróleo

	PROPOSTA A, B, °API		API		Albahri		Jenkins-Walsh	
DESVIOS ABSOLUTOS	Desvio em mm	Desvio %	Desvio em mm	Desvio %	Desvio em mm	Desvio %	Desvio em mm	Desvio %
MEDIO	1,1	5,0	1,5	6,8	5,1	23,3	2,1	9,3
MINIMO	0,0	0,0	0,0	0,1	1,4	5,5	0,0	0,0
MÁXIMO	3,5	14,0	5,9	18,8	10,5	59,3	14,0	53,9
R^2	0,9294		0,8925		0,8820		0,7549	
Repetibilidade 2 mm								
Reprodutibilidade 3 mm								

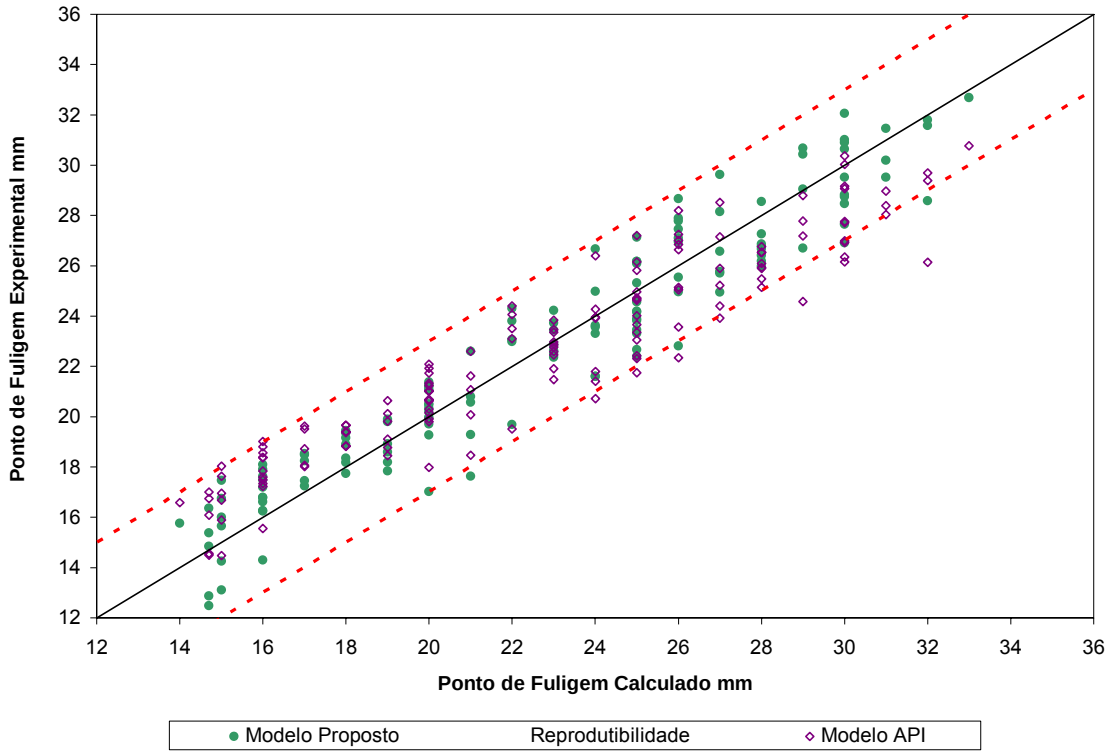


Figura 4.57 Resultados obtidos com a correlação proposta para ponto de fuligem comparados com o modelo do *API-Technical Data Book on Petroleum Refining (2005)*

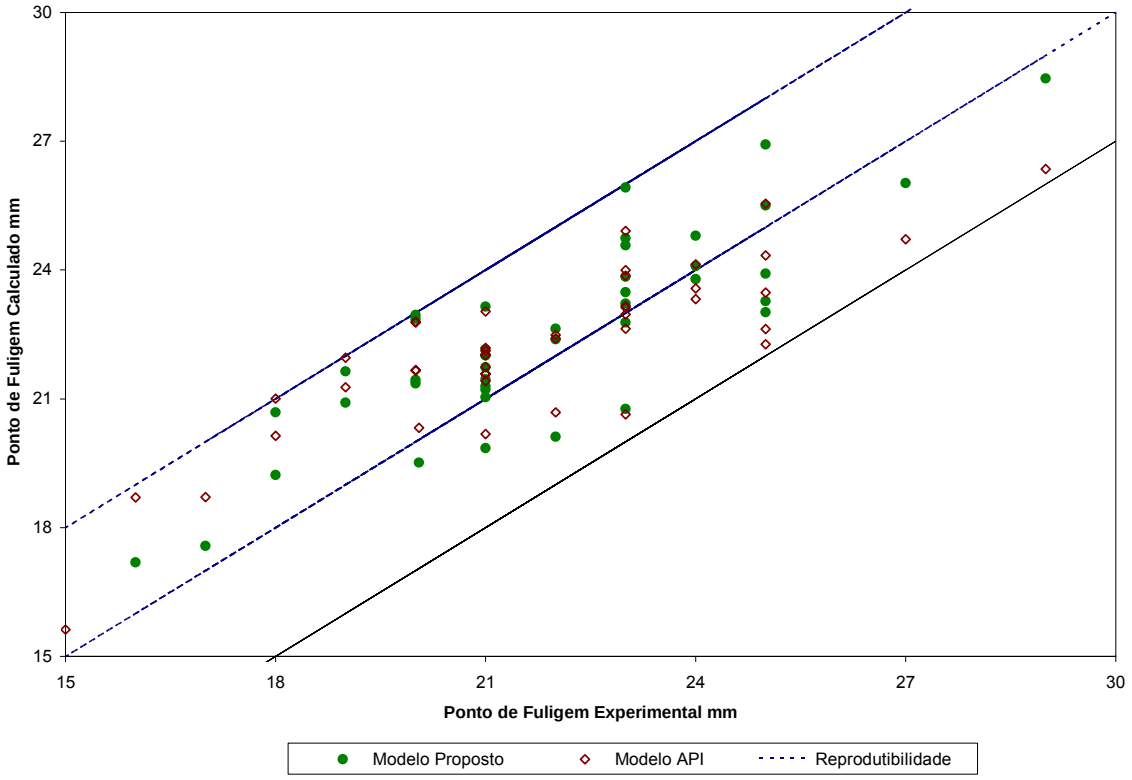


Figura 4.58 Resultados obtidos com a correlação proposta para ponto de fuligem comparados com o modelo do *API-Technical Data Book on Petroleum Refining (2005)* para um segundo conjunto de dados

CAPÍTULO 5 APLICAÇÕES DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE WALTHER-ASTM

Além do uso na caracterização de frações de petróleo, os parâmetros da equação de Walther-ASTM podem ser aplicados em diversos cálculos relacionados à viscosidade e a outras propriedades de frações de petróleo, alguns deles já apresentados nos Capítulos 3 e 4. Neste capítulo serão apresentadas aplicações relacionadas à viscosidade de misturas e de emulsões.

5.1 VISCOSIDADE DE MISTURAS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

A viscosidade não é uma propriedade linearmente aditiva em base mássica. Dessa forma, a viscosidade de uma mistura de componentes não pode ser calculada de forma linear, a partir da contribuição ponderada em base mássica da viscosidade de cada constituinte. Isto ocorre devido às interações intra e inter-moleculares entre as diferentes substâncias presentes na mistura, que promovem desvios positivos por atração, ou negativos por repulsão.

5.1.1 Métodos de Cálculos Existentes na Literatura

Na literatura estão disponíveis diversos métodos para cálculo da viscosidade de misturas de frações de petróleo.

5.1.1.1 Método de Wright

O método de Wright (1946) sugere a determinação da viscosidade de misturas sobre o gráfico ASTM de viscosidade. Por este método, utiliza-se a escala de temperatura entre 0 e 100 ^{o}C, como se fosse escala de porcentagem em volume das duas frações de petróleo que compõem a mistura. Marca-se na temperatura de 0 ^{o}C (0%), a maior das viscosidades, e, a 100°C (100%), a menor das viscosidades. Traça-se, então, a reta que une estes dois pontos e que representaria a viscosidade das possíveis misturas dos dois componentes. Marca-se, então, a porcentagem do componente de menor viscosidade sobre a escala de temperatura. A viscosidade da

mistura, que tenha a referida porcentagem do componente menos viscoso, será o valor lido sobre a escala de viscosidade correspondente ao ponto onde a reta vertical traçada a partir desta porcentagem encontra a reta das misturas possíveis.

5.1.1.2 Método de Maxwell

Maxwell (1950) sugeriu a determinação de um fator (***IVM***) em função da viscosidade dos componentes da mistura, que é aditiva em base volumétrica e, dessa forma, pode ser determinada para a mistura. Aplicando-se, em seguida, a função inversa, calcula-se a viscosidade da mistura.

$$IVM_i = 18{,}2242 \ln(\ln(\nu_i + (\frac{1}{1+\nu_i})^{\nu_i})) + 50{,}9440 \tag{5.1}$$

$$IVM = \Sigma IVM_i V_i \tag{5.2}$$

$$\nu_M = \exp(\exp(\frac{50{,}944 - IVM_M}{18{,}242})) - (1 + \frac{1}{\nu_M})^{\nu_M} \tag{5.3}$$

Onde:

ν_i, ν_M: viscosidade do constituinte i e da mistura M;

IVM_i, IVM_M: fator de viscosidade do constituinte i e da mistura M.

Vi: fração volumétrica do constituinte i na mistura M.

5.1.1.3 Método de Twu

Twu e Butts (1981) propuseram um método para cálculo de viscosidade de misturas, que se inicia utilizando a equação ASTM para calcular duas temperaturas da seguinte forma:

- temperatura T_L, em que o componente menos viscoso tem viscosidade igual a do mais viscoso à maior temperatura.

- temperatura T_H, em que o componente mais viscoso tem viscosidade igual a do menos viscoso à menor temperatura;

$$\ln T_L = \frac{\ln(\ln(\nu_{H,1} + 0{,}7) - A_L}{B_L} \tag{5.4}$$

$$\ln T_H = \frac{\ln(\ln(\nu_{L,2} + 0{,}7) - A_H}{B_H} \tag{5.5}$$

Onde:

$\nu_{L,1}$; $\nu_{L,2}$; $\nu_{H,1}$; $\nu_{H,2}$: viscosidades dos constituintes L e H nas temperaturas T_1 e T_2;

A seguir calculam-se as temperaturas T_x e T_y em que a mistura de fração mássica do menos viscoso W_L e do mais viscoso W_H têm estas mesmas viscosidades, obtendo-se dois pontos de temperatura e viscosidade da mistura:

$$\ln T_x = \frac{W_L \ln T_L + W_H \ln T_1}{W_L + W_H} \tag{5.6}$$

$$\ln T_y = \frac{W_L \ln T_2 + W_H \ln T_h}{W_L + W_H} \tag{5.7}$$

Onde:

W_L; W_H: viscosidades dos constituintes L e H nas temperaturas T_1 e T_2;

Considera-se então que a mistura tenha viscosidade $\nu_{H,1}$ a T_x e viscosidade $\nu_{L,2}$ a T_y para se calcular os parâmetros *A* e *B* da mistura:

$$\ln(\ln(\nu_{H,1} + 0{,}7) = A - B \times \ln(T_x) \tag{5.8}$$

$$\ln(\ln(\nu_{L,2} + 0{,}7) = A - B \times \ln(T_y) \tag{5.9}$$

Onde:

A; B: parâmetros *A* e *B* da mistura M.

A partir dos parâmetros *A* e *B* calcula-se a viscosidade da mistura a temperatura desejada:

$$\ln(\ln(\nu_{M,T} + 0{,}7) = A - B \times \ln(T) \tag{5.10}$$

5.1.1.4 Método do Fator de Mistura

Diversas companhias de petróleo utilizam métodos próprios, desenvolvidos internamente e divulgados de forma não-referenciada. Entre estes métodos cita-se o do fator de mistura, onde se faz a passagem intermediária para um fator (***FM$_i$***), aditivo em base volumétrica:

$$FM_i = \frac{\ln(\nu_i)}{\ln(\nu_i \times 1000)} \tag{5.11}$$

$$FM_M = \Sigma FM_i \times V_i \tag{5.12}$$

$$\nu_M = \exp\left(\frac{FM_M \times \ln 1000}{(1 - FM_M)}\right) \tag{5.13}$$

Onde:

ν_i, ν_M: viscosidade do constituinte i e da mistura M;

FM_i, FM_M: fator de viscosidade do constituinte i e da mistura M.

Vi: fração volumétrica do constiuinte i na mistura M.

5.1.1.5 Método do Índice de Mistura

O método do índice de mistura (*IM*) utiliza a mesma idéia anterior da passagem intermediária para um fator (*IM$_i$*), aditivo em base volumétrica:

$$IM_i = 41{,}10743 - 49{,}08252 \times \log(\log(\nu + 0{,}8)) \tag{5.14}$$

$$IM_M = \Sigma IM_i \times V_i \tag{5.15}$$

$$\nu_M = 10^{10^{\frac{41{,}10743 - IM_M}{49{,}0852}} - 0{,}8} \tag{5.16}$$

Onde:

ν_i, ν_M: viscosidade do constituinte i e da mistura M;

IM_i, IM_M: fator de viscosidade do constituinte i e da mistura M.

Vi: fração volumétrica do constituinte i na mistura M.

5.1.1.6 Método Refutas

Outro método também bastante utilizado pelas companhias de petróleo é o denominado Refutas, que trabalha com a mesma idéia de se criar um fator (***IVR***), aditivo em base volumétrica.

$$IVR_i = 33{,}468 \times \log(\log(\nu + 0{,}8)) + 23{,}097 \tag{5.17}$$

$$IVR_M = \Sigma IVR_i \times V_i \tag{5.18}$$

$$\nu_M = 10^{10^{\frac{IVR_M - 23{,}097}{33{,}468}} - 0{,}8} \tag{5.19}$$

Onde:

ν_i, ν_M: viscosidade do constituinte i e da mistura M;

IVR_i, IVR_M: fator de viscosidade do constituinte i e da mistura M.

Vi: fração volumétrica do constituinte i na mistura M.

5.1.2 Método Proposto para Estimativa de Viscosidade de Misturas – Aditividade dos Parâmetros da Equação de Walther-ASTM

Foi identificado nesta pesquisa que os parâmetros *A* e *B* da equação de Walther-ASTM são linearmente aditivos em base mássica, Item 2.8.5, para misturas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo. A partir desta identificação pode-se calcular a viscosidade de misturas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo, de acordo com a metodologia descrita a seguir.

Através da equação de variação da viscosidade com a temperatura, definida pela ASTM para os componentes da mistura, calcula-se os parâmetros A_i e B_i de cada constituinte:

$$\log(\log(z_{i,1})) = A_i - B_i \times \log(T_1) \tag{5.20}$$

$$\log(\log(z_{i,2})) = A_i - B_i \times \log(T_2) \tag{5.21}$$

$$\nu = z - 0{,}7 - C + D - E + F - G + H \tag{5.22}$$

ou

$$\nu = (z - 0{,}7) - e^{\left(-0{,}7487 - 3{,}295[z-0{,}7] + 0{,}6119[z-0{,}7]^2 - 0{,}3193[z-0{,}7]^3\right)} \tag{5.23}$$

$$B_i = \frac{\left(\log\log z_{i,2}\right) - \left(\log\log z_{i,1}\right)}{\log\left(T_1 / T_2\right)} \tag{5.24}$$

$$A_i = \frac{1}{2}\left[\left(\log\log z_{i,2}\right) + \left(\log\log z_{i,1}\right) + \left(B\log\left(T_1.T_2\right)\right)\right] \tag{5.25}$$

Como observado, os parâmetros *A* e *B* mostram comportamento aditivo em base mássica. Assim, as constantes *A* e *B* da mistura podem ser calculadas:

$$A_M = \Sigma A_i \times w_i \tag{5.26}$$

$$B_M = \Sigma B_i \times w_i \tag{5.27}$$

Onde:

A_i; B_i; A_M; B_M: parâmetros A e B dos constituintes e da mistura;

w_i: fração mássica do componente i na mistura;

$z_{i,1}$ e $z_{i,2}$: *z* tal como definido no método Walther-ASTM em função da viscosidade do componente i, à temperatura T_1 e T_2, respectivamente;

$\nu_{i,1}$ $\nu_{i,2}$: viscosidade do componente i à temperatura T_1 e T_2, respectivamente, mm^2/s;

T_1, T_2: temperatura, K.

A viscosidade da mistura a temperatura *T* é dada por:

$$\log(\log(z_M)) = A_M - B_M \times \log(T) \tag{5.28}$$

$$\nu_M = z_M - 0{,}7 - C_M + D_M - E_M + F_M - G_M + H_M \quad \text{ou} \tag{5.29}$$

$$\nu_M = (z_M - 0{,}7) - e^{\left(-0{,}7487 - 3{,}295[z_M - 0{,}7] + 0{,}6119[z_M - 0{,}7]^2 - 0{,}3193[z_M - 0{,}7]^3\right)} \tag{5.30}$$

onde:

C_M, D_M, E_M, F_M, G_M, H_M: definidas tal como no método ASTM.

Os resultados do método proposto apresentaram ótimos valores de confiabilidade para os seguintes dados de misturas:

- de hidrocarbonetos analisadas por Riazi (1979), em sua tese de doutorado pela Universidade de Pensylvania, Tabela 3.24;

- de frações de petróleo publicadas por Beg-Amin-Hussein (1988), Tabelas 2.2 a 2.4;

- de frações de petróleo obtidos em refinarias, Tabela 3.13.

Os desvios e coeficientes de correlação obtidos pela aplicação do método proposto e dos diversos métodos existentes na literaturas estão apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.3 e nas Figuras 5.1 a 5.3, onde se verifica que o método proposto apresenta os melhores resultados.

O método proposto permite determinar a viscosidade de misturas de hidrocarbonetos em qualquer temperatura, desde que se conheça a viscosidade dos constituintes a duas temperaturas, mesmo que estas temperaturas não sejam coincidentes entre si. Os desvios no caso de hidrocarbonetos em todos os métodos foram positivos, o que pode estar relacionado ao fato de os componentes da misturas serem muito leves, com viscosidades baixas, onde qualquer variação na temperatura do banho provoca desvios porcentuais significativos nas viscosidades.

Já para dados de avaliação de petróleos obtidos por Beg-Amin (1988), os resultados foram muito bons para o método proposto, o mesmo ocorrendo, em um nível menor para dados de refinarias.

Tabela 5.1 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas de hidrocarbonetos para os dados de Riazi (1979) pelos vários métodos

	Método Proposto		Índice de Mistura		Fator de Mistura		Refutas	
Desvio Absoluto em %	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2
Médio	2,3	0,9	4,0	2,6	3,4	1,9	4,0	2,6
Minimo	2,0	0,7	3,7	2,3	3,1	1,7	3,7	2,3
Máximo	2,5	1,1	4,3	2,9	3,6	2,1	4,3	2,9

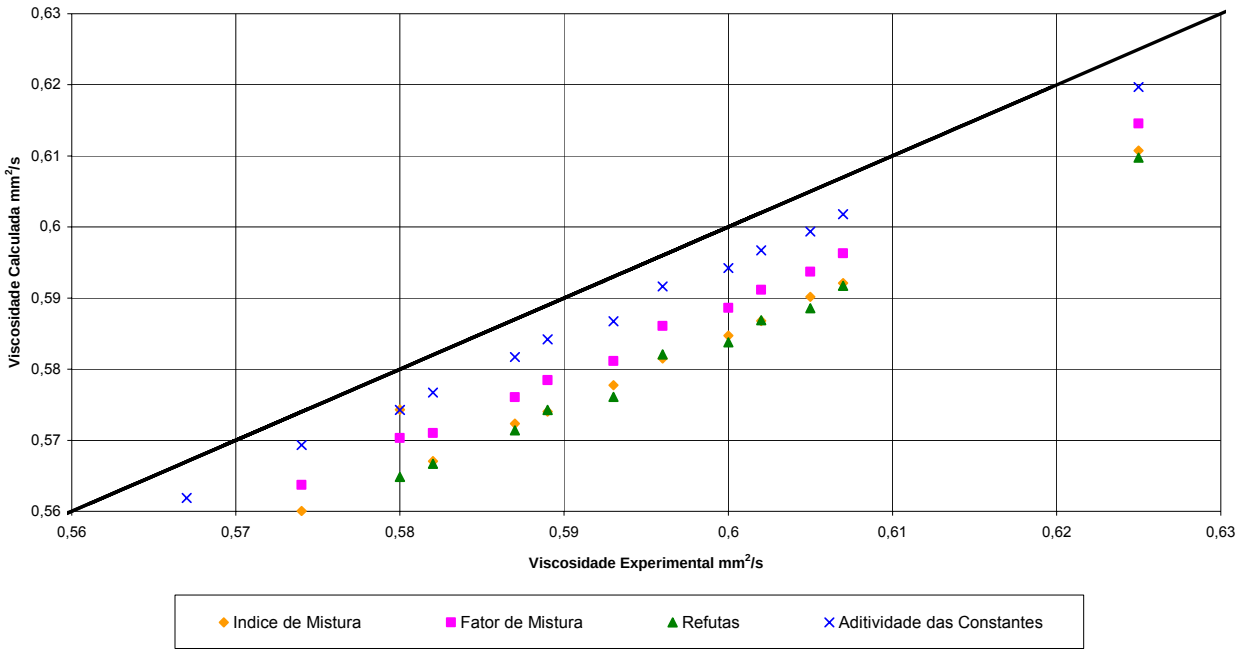


Figura 5.1 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de Riazi (1979) pelo método proposto e pelos métodos da literatura

Tabela 5.2 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas pelos vários métodos para os dados de avaliações de petróleos

	Método Proposto		Índice de Mistura		Fator de Mistura		Refutas		Twu	
Desvio Absoluto %	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a	ν a T1	ν a	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2
Médio	3,2	1,6	10,0	10,6	10,0	10,9	10,0	10,6	7,7	4,7
Minimo	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1
Máximo	9,4	5,5	49,5	87,3	45,9	84,9	49,5	87,3	37,1	21,8

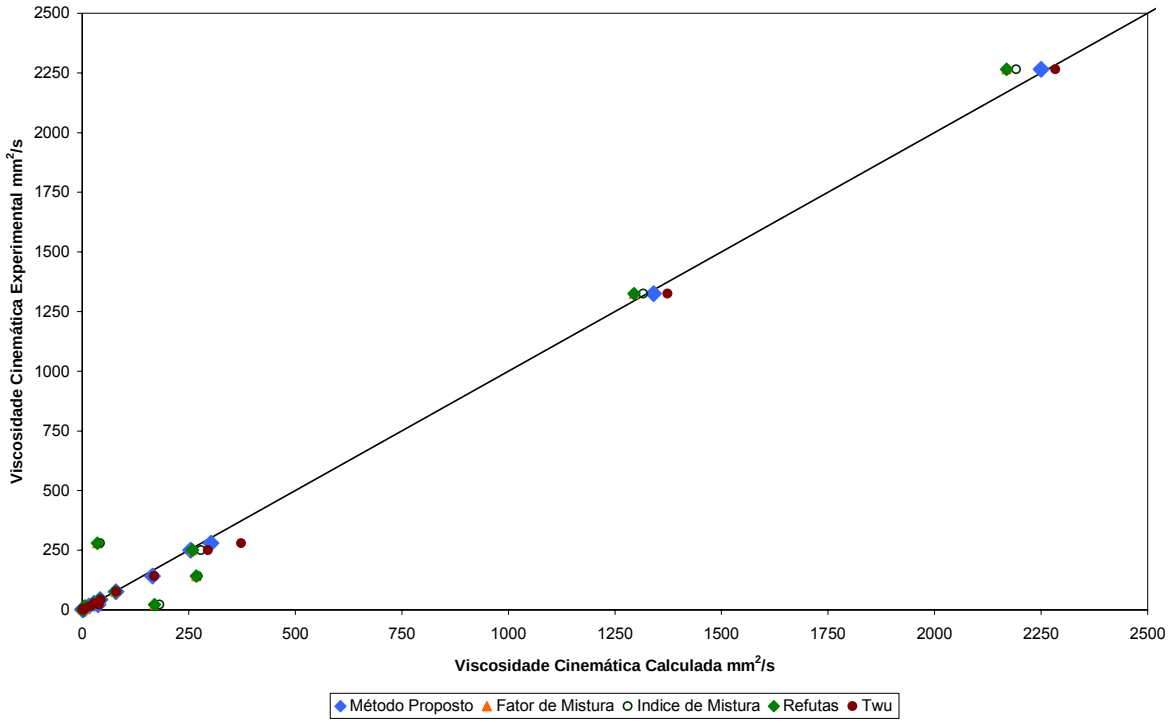


Figura 5.2 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de Beg-Amin (1989) pelo método proposto e pelos métodos da literatura

Tabela 5.3 Resultados das estimativas das viscosidades de misturas pelos vários métodos para os dados de refinaria

	Método Proposto		Índice de Mistura		Fator de Mistura		Refutas		Twu	
Desvio Absoluto em %	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2	ν a T1	ν a T2
Médio	3,7	4,8	8,1	8,6	9,3	9,2	12,1	13,0	6,7	8,4
Minimo	1,1	0,4	1,3	0,1	1,0	0,1	1,3	0,1	0,0	0,5
Máximo	11,4	11,2	33,6	30,9	30,0	30,1	63,8	70,8	32,2	29,0

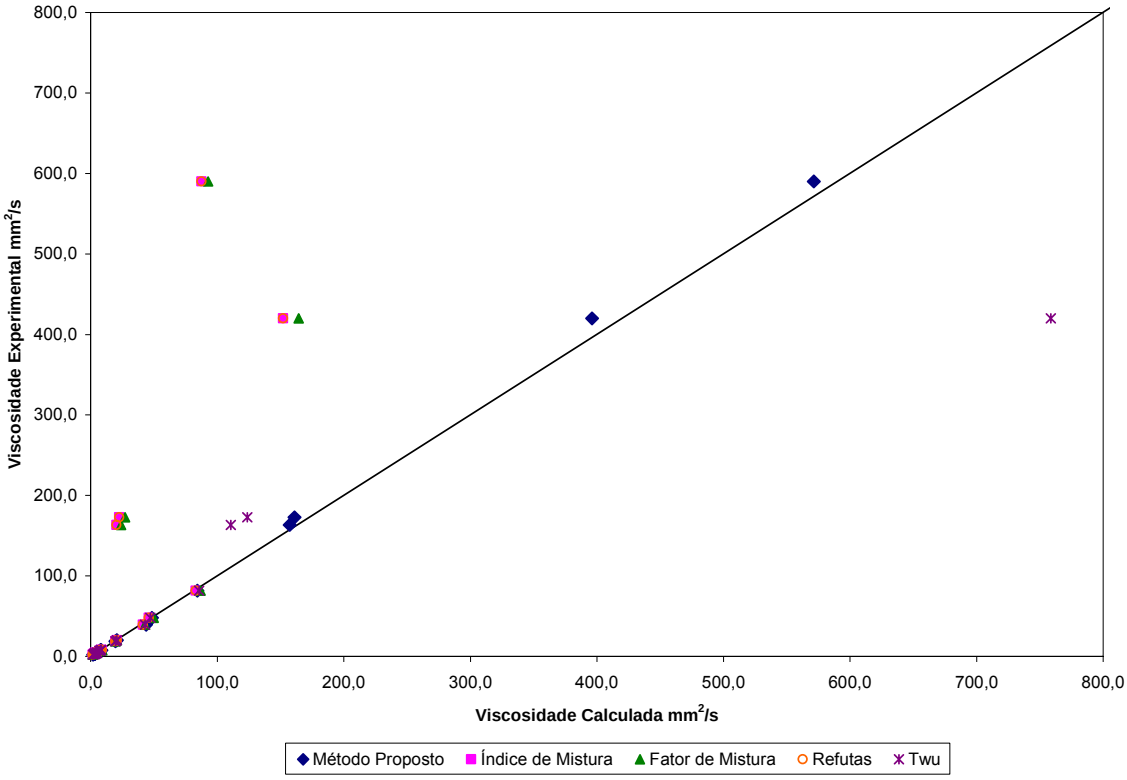


Figura 5.3 Viscosidade calculada versus experimental para os dados de refinaria pelo método proposto e pelos métodos da literatura

5.2 VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO

Para avaliar o uso da equação de Walther-ASTM para emulsões, foi estudado o comportamento da viscosidade de emulsões de água-em-óleo com a temperatura, acima e abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (*TIAC*). Também foram analisados os diversos parâmetros que influem na viscosidade de emulsões e que podem servir para caracterizar o seu comportamento reológico. Entre outros pontos, destaca-se a utilização da equação de Walther-ASTM para a variação da viscosidade com a temperatura e os parâmetros (*A*) e (*B*) desta equação.

As emulsões de água-em-óleo (A/O) são importantes nas operações de produção de petróleo, onde o teor de água pode alcançar até 60% em volume. As emulsões A/O também podem se formar acidentalmente durante as operações de refino e distribuição onde, em geral, o teor de água é baixo. Algumas vezes, água é adicionada ao óleo para produzir emulsões estáveis para fins de combustão ou uso

como lubrificantes em ferramentas de corte. Em geral, as emulsões encontradas durante a produção de petróleo formam-se espontâneamente e estabilizam-se devido à presença de surfactantes naturais existentes na fase oleosa. É conhecido que a viscosidade de emulsões A/O cresce de forma importante com o aumento do teor de água e com o decréscimo da temperatura (Krieger et alii, 1959). Com menor influência, citam-se a taxa de cisalhamento, o tamanho médio da gota, a distribuição de tamanho das gotas e a densidade do óleo.

Tanto a formação da emulsão de água-em-óleo, quanto a diminuição de temperatura, elevam a viscosidade de forma significativa, o que pode afetar a capacidade de produção dos poços de petróleo.

Existem diversas correlações na literatura entre a viscosidade relativa das emulsões, o teor de água e a densidade da fase oleosa (Pal, 1998 e Pal, 2001). No entanto, poucos dados experimentais estão disponíveis na literatura e apenas um modelo descreve a variação da viscosidade da emulsão de água-em-óleo com a temperatura e com o teor de água (Ronningsen, 1995). A temperatura do petróleo varia amplamente, ao longo do fluxo, desde a temperatura de reservatório até a temperatura de armazenamento. Por exemplo, na Bacia de Campos onde se encontra a maioria do petróleo brasileiro, a temperatura do óleo diminui, inicialmente, de cerca de 100°C no reservatório, localizado a até 3.000 metros abaixo da lâmina de água do mar, para cerca de 60 ^{o}C, na cabeça do poço de produção. Deste ponto até os tanques de armazenamento, localizados em plataformas fixas ou flutuantes, a emulsão de água-em-óleo flui através uma camada de água de até 2.000 metros, sendo resfriada pela água circunvizinha cuja temperatura varia de 4°C a 20°C.

Com o objetivo de avaliar as correlações entre a viscosidade, a temperatura e a fração volumétrica da fase dispersa, foram utilizados dados de viscosidade efetiva de emulsões a pressão atmosférica de nove petróleos obtidos em análises realizadas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras. Nestas determinações, variou-se a taxa de cisalhamento, a temperatura e a fração volumétrica da fase dispersa. A partir destes dados, foi analisado o comportamento reológico das emulsões produzidas e proposto um modelo que foi avaliado e comparado com os principais modelos existentes na literatura.

5.2.1 Modelos de Viscosidade de Emulsões

A viscosidade de emulsões de água-em-óleo, cujas densidades das fases sejam similares e com reduzida tensão superficial é, usualmente, função das seguintes variáveis:

T: temperatura;

v fração volumétrica da fase dispersa;

μ_C: viscosidade da fase contínua;

μ_D: viscosidade da fase dispersa;

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento;

r: raio da gota;

P. pressão.

Para um óleo cru a pressão constante, as principais variáveis que influem na viscosidade da emulsão são a temperatura e a fração volumétrica da fase dispersa.

5.2.1.1 Modelos a Temperatura Constante

A maioria dos modelos existentes na literatura estima a viscosidade relativa da emulsão (μ_r), definida como a relação entre a viscosidade da emulsão (μ) e a viscosidade da fase continua(μ_C).

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_c} \tag{5.31}$$

Einstein (1906) foi o primeiro a publicar trabalhos sobre viscosidade relativa de emulsões. Ao se aperceber que a viscosidade cresce a medida em que aumenta a concentração da fase dispersa, ele propôs o primeiro modelo para colóides em que a viscosidade relativa da emulsão cresce linearmente com a fração volumétrica da fase dispersa:

$$\mu_r = 1 + 2{,}5V \tag{5.32}$$

Posteriormente, Taylor (1932) propôs uma outra expressão que guarda semelhança com a de Einstein. A diferença é que ele introduz a influência da viscosidade das duas fases, em uma expressão válida para soluções diluídas e gotas esféricas da fase dispersa:

$$\mu_r = 1 + \left[2{,}5 \left(\frac{(k+0{,}4)}{(k+1)} \right) \right] v \tag{5.33}$$

Onde:

k: definido como a relação entre a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da fase contínua ($k = \frac{\mu_D}{\mu_C}$)

V: fração volumétrica da fase dispersa.

Para dispersões de partículas sólidas esféricas, o valor de (*k*), relação entre a viscosidade da fase dispersa e da fase contínua, tende para o infinito. Neste caso modelo de Taylor, Equação 5.33, se torna igual ao modelo de Einstein, Equação 5.32.

Em elevadas concentrações da fase dispersa, devido a interações, as gotas podem se deformar, tomando formas diferentes da esférica. Choi et alii (1975) e Yaron et alii (1972) propuseram fatores de correção em função da fração volumétrica da fase dispersa, para levar em conta essa deformação:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_C} = 1 + f(V^{1/3})V \tag{5.34}$$

Onde

$f(v^{1/3})$: calculado por meio de equações diferentes, segundo as referências citadas.

Phan-Thien et alii (1997) desenvolveram um outro modelo para emulsões com elevadas concentrações da fase dispersa, válido para baixos valores do Número de Capilaridade (Nc):

$$\mu_r^{2/5}\left(\frac{2\mu_r+5k}{2+5k}\right)^{3/5}=\left(\frac{1}{1-V}\right) \qquad (5.35)$$

Neste modelo, a viscosidade relativa cresce linearmente com a fração volumétrica da fase dispersa a baixas concentrações, porém cresce assintoticamente quando essa fração volumétrica tende à unidade.

Krieger et alii (1959) propuseram um modelo empírico, válido para elevadas concentrações da fase dispersa, considerando que, na concentração máxima da fase dispersa onde ocorre o empacotamento, a viscosidade da emulsão tenda a infinito. Esta concentração de empacotamento (v_M) depende do tamanho das gotas.

$$\mu_r=\left[1-(\frac{V}{V_m})\right]^{-[\mu]V_m} \qquad (5.36)$$

Onde:

v_M: concentração máxima de empacotamento;

$[\mu]$: viscosidade intrínseca da emulsão definida como $[\mu]=\frac{\mu_D}{\mu_C}-1$.

Não existe nenhum método simples para determinar experimentalmente o valor da concentração máxima de empacotamento. Para sua estimativa pode-se lançar os valores de $(\mu_r-1)^{-1}$ versus a concentração da fase dispersa: o valor da concentração máxima de empacotamento da emulsão corresponde ao ponto em que a ordenada torna-se igual a zero. Esta extrapolação fornece bons resultados uma vez que a viscosidade relativa da suspensão se aproxima de infinito, quando a concentração da fase dispersa tende ao valor de empacotamento.

A equação de Krieger et alii (1959) se reduz à equação de Taylor (1932), quando a concentração da fase dispersa tende a zero:

$$\mu_r=\lim_{V\to 0}\left[1-(\frac{V}{V_m})\right]^{-[\mu]V_m}=\left[\left(1-\frac{V}{V_m}\right)\left(-[\mu].V_m\right)\right]=1+[\mu]\,V \qquad (5.37)$$

Pal (1998), baseado em estudos experimentais e análise dimensional, propôs um modelo empírico para emulsões mono-dispersas, com valores similares das densidades das fases e com baixa tensão interfacial. Para este modelo, Pal considerou o regime como permanente e o movimento Browniano das gotas seja

desprezível:

$$V_m^{1/2}\left(1-\mu_r^{-1/([\mu]V_m)}\right)=c_0+c_1\log(N_{\mathrm{Re},p})+c_1\log(N_{\mathrm{Re},p})^2 \quad (5.38)$$

Onde c_0, c_1 and c_2 são parâmetros constantes e $N_{Re,p}$ é o número de Reynolds da partícula dado por:

$$N_{\mathrm{Re},p}=\left(\frac{\rho_C\,\dot{\gamma}\,r^2}{\mu_C}\right) \quad (5.39)$$

Onde (ρ) and (μ) representam a massa específica e a viscosidade absoluta da fase contínua, (r) é o raio da partícula e (γ) é a taxa de cisalhamento.

Todos estes modelos descrevem a variação da viscosidade em função apenas da fração volumétrica da fase dispersa, não sendo levado em conta o importante efeito da temperatura sobre a viscosidade.

5.2.1.2 Modelos a Temperatura Variável

O desenvolvimento do modelo de Ronningsen (1995), baseou-se na relação exponencial entre a viscosidade e a fração volumétrica da fase dispersa proposta por Richardson (1953). Esta abordagem resultou em um modelo linear entre a viscosidade e a fração volumétrica da fase dispersa e a temperatura de emulsões de água em petróleo, obtida através de dados de experimentos conduzidos a diferentes temperaturas e taxas de cisalhamento. A correlação proposta por Ronningsen foi:

$$\ln(\mu_r)=a_1+a_2T++a_3V++a_4TV \quad (5.40)$$

Onde a_1, a_2, a_3, a_4 são os parâmetros da correlação.

Como já apresentado neste trabalho, a ASTM (2002) recomenda, para petróleo e suas frações, o uso da equação de Walther (1931) modificada para a variação da viscosidade com a temperatura:

$$\log(\log(z))=A-B\log\times(T) \quad (5.41)$$

$$z=\nu+0{,}7+f(\nu) \quad (5.42)$$

$$f(\nu)=e^{\left(-1{,}47-1{,}84\nu-0{,}51\nu^2\right)} \quad (5.43)$$

Para ν > 2,0 mm^2/s tem-se: $z=\nu+0{,}7$ (5.44)

Onde (z) é dado pela Equação 5.42, (A) e (B) são os parâmetros da equação de Walther-ASTM, característicos de cada produto e (*T*) é a temperatura absoluta em (K). Para valores da viscosidade cinemática maior do que $2x10^{-6}$ m^2/s a função f(ν) é igual a zero. As Equações 5.41 e 5.42 têm sido normalmente usadas apenas para petróleos e frações. Neste trabalho, será mostrado que o seu uso para emulsões apresenta também bons resultados.

5.2.2 Procedimento Experimental

No trabalho experimental realizado por Oliveira *e* Oliveira (2001) foram selecionados 6 petróleos de diferentes naturezas: de nafteno-aromáticos a parafínicos, de 15 a 40 ^{o}API. As características desses pétróleos, bem como os métodos analíticos empregados estão mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

As emulsões foram preparadas, no citado trabalho, de forma similar a que elas ocorrem nos campos de petróleo. Para isto, foram determinados o tamanho e a distribuição média das gotas que ocorrem nas emulsões naturais por medidas específicas. Baseados nestes resultados, Oliveira et alii (2001) prepararam as emulsões sintéticas com mesma distribuição e diâmetro médio em um homogeneizador Ultra-Turrax TM, modelo 750, equipado com indicador digital de rotações.

Foram preparadas no citado trabalho experimental, emulsões com 10, 20, 30, 40 e 60% de água salina contendo 50 kg NaCl/m^3, para diferentes petróleos. Foi usada uma rotação de 10.000 rpm por três minutos e foi verificada a estabilidade das emulsões em uma condição de repouso por 4 horas a 50 ^{o}C. Só foram consideradas as emulsões que permaneceram claramente estáveis nestas condições. As emulsões de óleos com ^{o}API maior do que 38, foram mais difíceis de estabilizar, especialmente a maiores valores de frações volumétricas de água, devido à maior parafinicidade.

Foram determinadas as viscosidades dos petróleos e de suas emulsões em um viscosímetro digital do tipo Brookfield modelo LVDIII acoplado a um microcomputador. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.6 para o petróleo de ^{o}API igual a 22,3.

Tabela 5.4 Métodos Analíticos

Propriedade	Procedimento
Viscosidade (Pa.s)	ASTM D 2893-87
Densidade ^{o}API	ASTM D 4052
Água-em-Óleo (% v/v)	ASTM D 4377-93
Parafinas (% m/m)	SMS 1769-4
Asfaltenos (% m/m)	PETROBRAS 1974
Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) (°C)	Differential Scanning Calorimetry (DSC) ou ASTM D 341 Extendida

Tabela 5.5 Propriedades dos petróleos

Petróleo	^{o}API	Asfaltenos % m/m	Parafinas % m/m	Viscosidade Absoluta 10^3 Pa.s @ 30 ^{o}C	TIAC (K) DSC	TIAC* (K)
1	22, 3	1, 7	3, 4	60,4	292,2	290,7
2	18, 9	1, 9	<1, 7	284	295,2	293,4
3	24, 6	<0, 5	3, 9	56,3	294,9	296,4
4	28, 2	0,6	4, 3	24,4	290,9	292,9
5	15,7	5,9	1,7	1559	291,9	292,0
6	40,9	0,5	4,7	5,48	-	287,9

*TIAC : Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais estimada.

Tabela 5.6 Viscosidade do Óleo Cru Desidratado 1

			Temperatura (^oC)										
	Fração volumetrica da fase dispersa %	Taxa de cisalhamento (s^{-1})	8	12	14	16	20	25	30	35	40	45	50
Viscosidade Absoluta, (10^{-3}) Pa.s	0	10	383, 9	215, 7	172, 9	144, 6	107, 0	80, 2	60, 7	47, 5	36, 9	29, 8	23, 6
		20	373, 5	211, 4	170, 2	141, 5	106, 1	79, 5	60, 4	47, 1	36, 8	29, 5	23, 5
		50	360, 1	205, 6	166, 7	137, 6	105, 0	78, 8	60, 1	46, 6	36, 6	29, 1	23, 3
		80	353, 5	202, 7	1654, 0	135, 7	104, 4	78, 2	59, 9	46, 3	36, 5	28, 9	23, 2
	10	10	784, 6	391, 9	300,0	237, 9	170, 9	126, 7	97, 0	73, 6	57, 8	44, 5	36, 8
		20	750, 1	379, 5	291, 4	233, 2	169, 0	125, 2	95, 5	73, 1	57, 3	44, 7	36, 6
		50	706, 7	363, 7	280, 3	227, 0	166, 5	123, 2	93, 5	72, 4	56, 6	45, 0	36, 2
		80	685, 4	355, 9	274, 9	224, 0	165, 3	122, 2	92, 5	72, 1	56, 2	45, 2	36, 0
	20	10	1354, 6	645, 2	467, 8	365, 9	249, 4	180, 3	133, 7	101, 6	76, 9	60, 6	49, 4
		20	1267, 5	617, 5	449, 6	358, 4	246, 6	178, 8	132, 5	100, 1	76, 8	60, 2	49, 0
		50	1160, 8	582, 7	426, 7	348, 7	242, 9	176, 8	130, 8	98, 1	76, 8	59, 8	48, 5
		80	1109, 7	565, 7	415, 34	343, 9	241, 0	175, 8	130, 0	97, 1	76, 7	59, 6	48, 2
	30	10	1921, 6	1013, 5	821, 9	642, 1	424, 7	281, 9	214, 8	165, 9	1298, 0	104, 9	80, 7
		20	1793, 5	946, 8	778, 1	624, 5	418, 6	279, 1	211, 9	164, 9	128, 0	103, 6	82, 2
		50	1637, 2	865, 3	723, 7	601, 9	410, 5	275, 4	209, 0	163, 6	126, 8	102, 0	84, 1
		80	1562, 4	826, 3	697, 4	590, 6	406, 4	273, 6	207, 5	163, 0	126, 2	101, 1	85, 2
	40	10	2690, 5	1514, 6	1200, 9	996, 4	727, 2	482, 6	361, 2	288, 5	225, 4	178, 8	141, 4
		20	2622, 2	1491, 7	1184, 2	984, 8	719, 9	478, 3	358, 7	286, 8	224, 6	178, 4	141, 3
		50	2534, 6	1461, 9	1162, 5	969, 5	710, 2	472, 7	355, 4	284, 6	223, 5	177, 9	141, 2
		80	2490, 8	1446, 8	1151, 5	961, 8	705, 4	469, 9	353, 7	283, 4	222, 9	177, 6	141, 2

Foram determinadas as tensões de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento a várias temperaturas, a dada fração volumétrica da fase dispersa. A faixa de temperatura escolhida obedeceu aos valores práticos verificados para abranger valores acima e abaixo da TIAC.

A TIAC foi determinada experimentalmente aplicando-se o método conhecido como *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Pode-se estimar a TIAC utilizando a equação e gráfico de viscosidade-temperatura de Walther-ASTM. Neste procedimento estimativo utilizam-se determinações da viscosidade acima e abaixo da temperatura esperada como TIAC, a qual é identificada como a temperatura onde a inclinação da reta *log log da viscosidade versus log da temperatura* muda de forma brusca, o que forneceu bons resultados, conforme mostrado na Tabela 5.5. Os valores de viscosidade obtidos foram comparados em tabelas e gráficos para diferentes condições de fração volumétrica da fase dispersa, temperatura e taxa de cisalhamento.

5.3.2 Avaliação Reológica das Emulsões

5.3.2.1 Influência da Temperatura

As Figuras 5.4 a 5.6 representam os reogramas das emulsões, onde são lançados os valores da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento, para as emulsões do petróleo número 1, a diferentes temperaturas e diferentes frações volumétricas da fase dispersa. Os reogramas mostraram que o comportamento do óleo desidratado e das suas emulsões é fortemente influenciado pela temperatura. A Figura 5.4 mostra que o reograma do óleo desidratado a 20°C, passa pela origem confirmando o comportamento newtoniano a temperaturas superiores à TIAC.

Para emulsões de água-em-óleo, Figuras 5.5 e 5.6, o comportamento newtoniano ocorre a temperaturas superiores a 20°C. Quanto maior a fração volumétrica da fase dispersa, maior será a temperatura em que irá ocorrer o comportamento newtoniano da emulsão. Neste estudo, foi considerado que ocorre comportamento newtoniano do fluido se a regressão linear do seu reograma apresentar coeficiente de correlação superior a 0,99 e o intersepto for menor do que 5 x10^{-4} N/m^{2}.

Para temperaturas abaixo da TIAC, tanto o óleo desidratado como suas emulsões comportam-se como fluidos não-newtoniano. Quanto maior a temperatura da emulsão maior será o limite de deformabilidade, que corresponde ao intersepto de cada reograma.

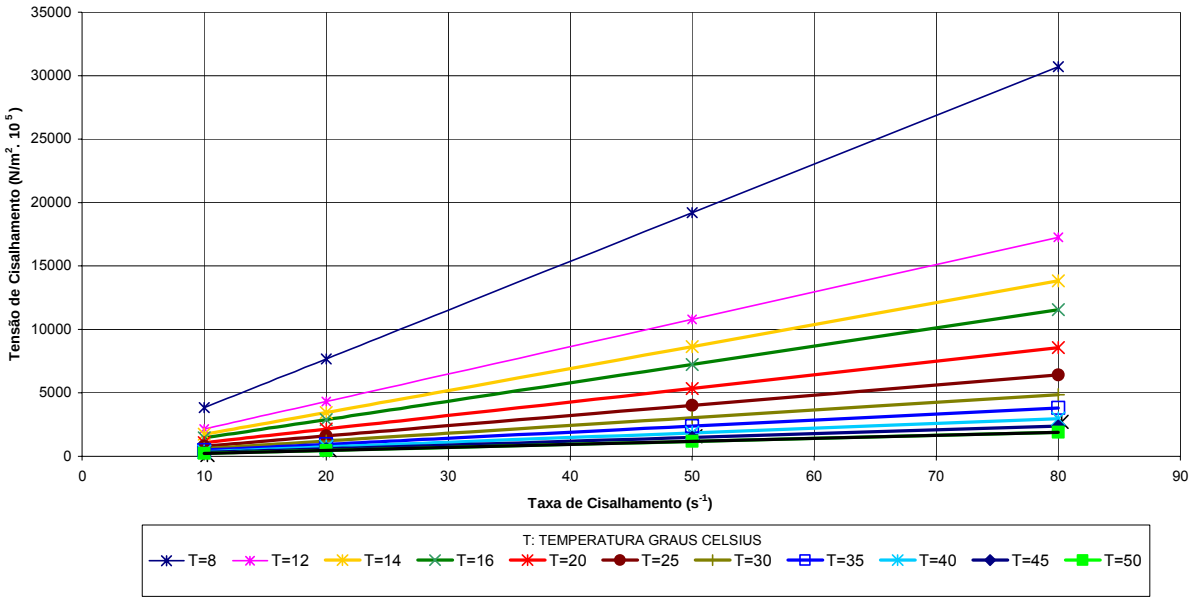


Figura 5.4 Reograma do óleo 1 desidratado a diferentes temperaturas.

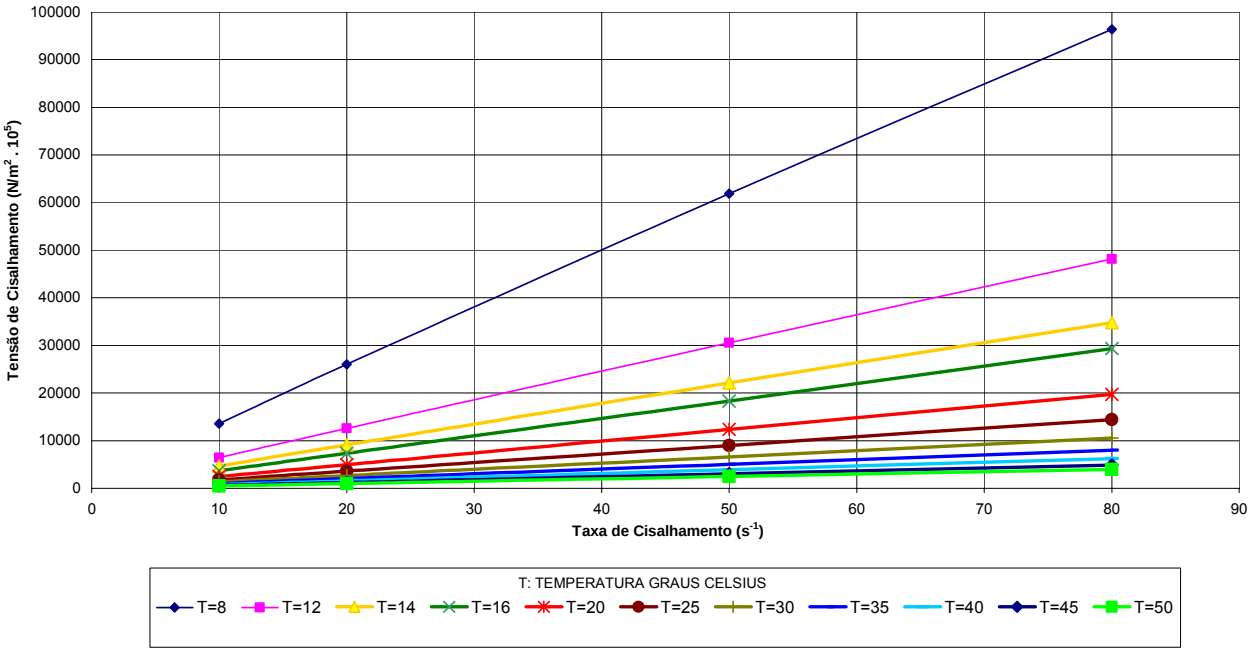


Figura 5.5 Reograma da emulsão a 20% do óleo 1 a diferentes temperaturas.

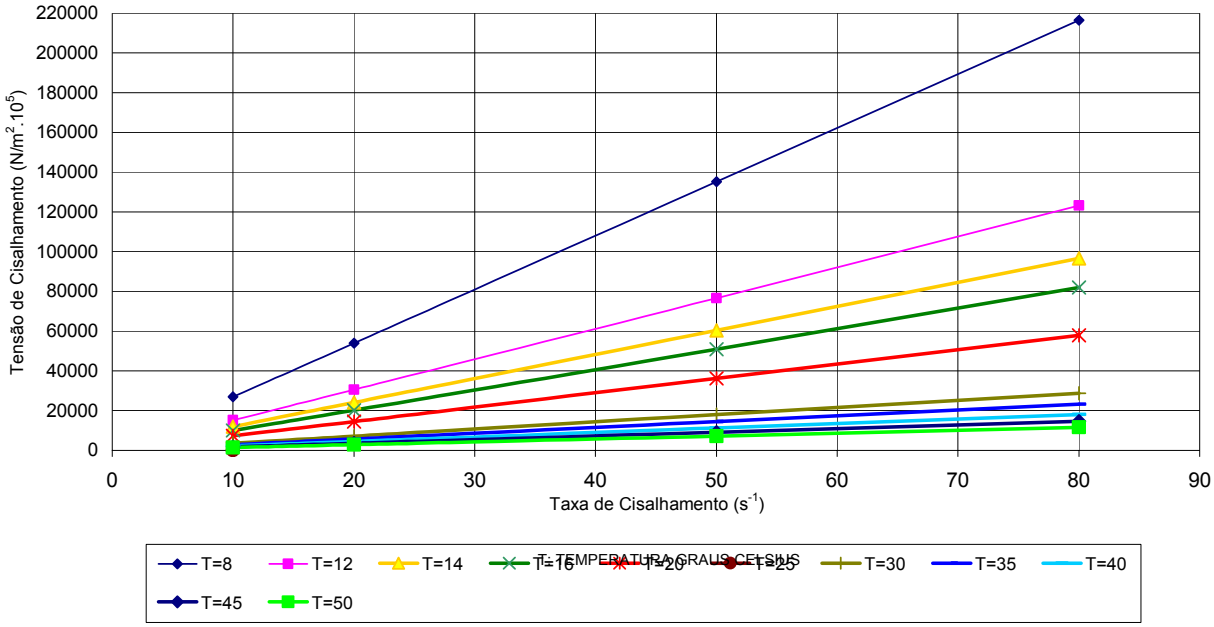


Figura 5.6 Reograma da emulsão a 40% do óleo 1 a diferentes temperaturas

5.3.2.2 Influência da Taxa de Cisalhamento e da Fração Volumétrica da Fase Dispersa

As Figuras 5.7 a 5.9 mostram a variação da viscosidade das emulsões com a taxa de cisalhamento e com a fração volumétrica da fase dispersa a diferentes temperaturas. As mesmas observações descrita no Ítem 5.3.2.1 podem ser feitas para a influência da taxa de cisalhamento e da fração volumétrica da fase dispersa. Para temperaturas inferiores à TIAC, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, indicando que o óleo desidratado e suas emulsões têm comportamento não-newtoniano. As Figuras 5.7 a 5.9 mostram ainda que o comportamento da emulsão é influenciado pela fração volumétrica da fase dispersa. Em baixas temperaturas, a presença de cristais de parafina formados provoca o comportamento de um fluido de Bingham. Na Figura 5.7, verifica-se que a viscosidade do óleo desidratado é praticamente constante com a taxa de cisalhamento a temperaturas acima da TIAC. Para as emulsões, Figuras 5.8 e 5.9, quanto maior a fração volumétrica da fase dispersa, maior a temperatura em que a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento.

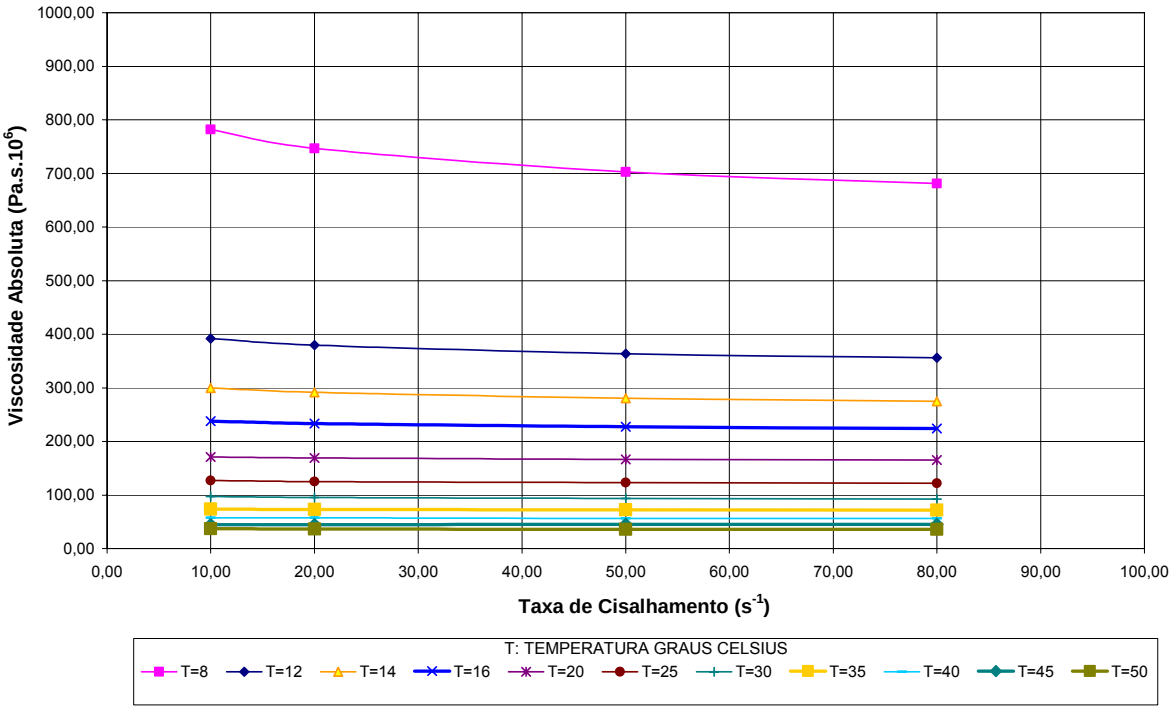


Figura 5.7 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas para o óleo desidratado

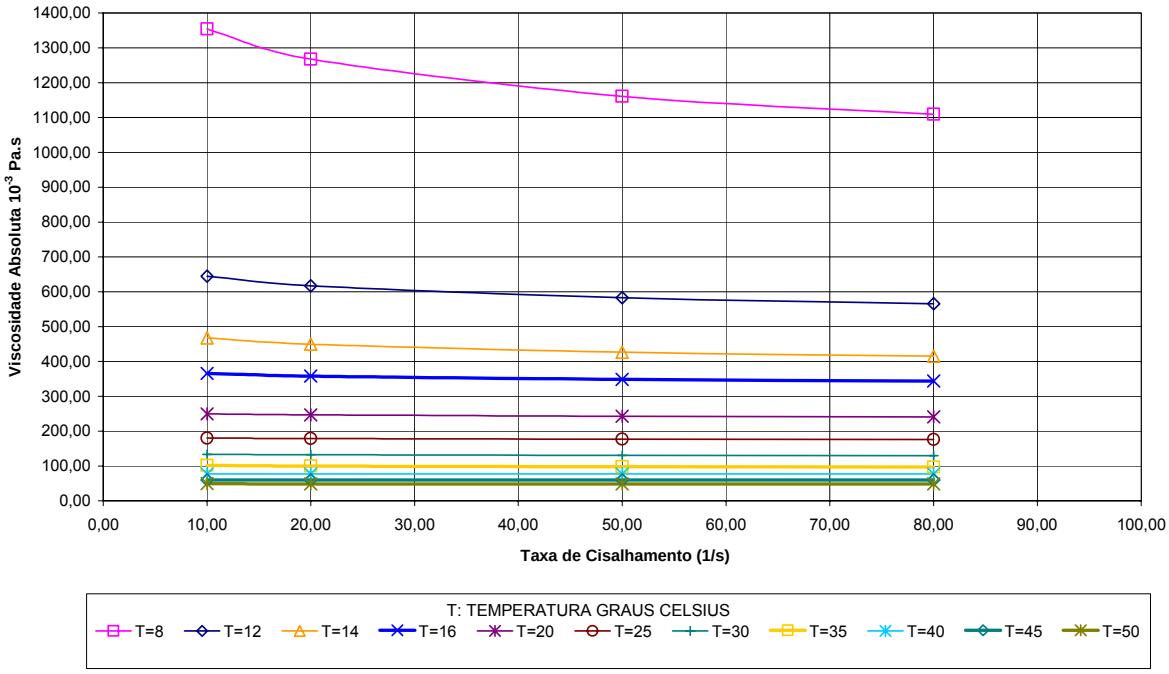


Figura 5.8 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas a 20% de fração volumétrica da fase dispersa

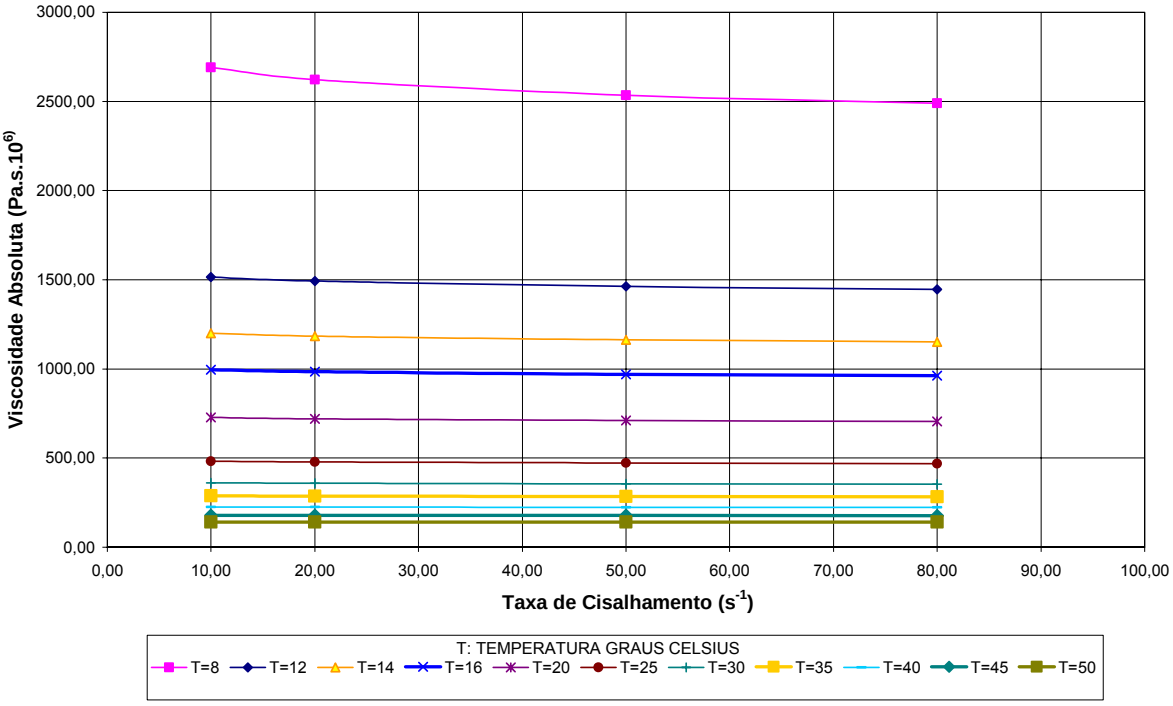


Figura 5.9 Viscosidade absoluta versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas a 40% de fração volumétrica da fase dispersa

5.3.2.2 Variação da Viscosidade Cinemática com a Temperatura

As Figuras 5.10 a 5.13 representam a influência da temperatura sobre a viscosidade cinemática para o óleo desidratado número 1 e suas emulsões a diferentes frações volumétricas da fase dispersa e a uma dada taxa de cisalhamento. Para temperaturas acima da TIAC, foi verificado que o modelo Walther-ASTM pode ser aplicado às emulsões de água em óleo. Para temperaturas abaixo da TIAC, este modelo também pode ser aplicado, com menor precisão e com parâmetros diferentes daqueles do óleo desidratado. A observação dos dados experimentais das Figuras 5.10 a 5.13 mostra que as inclinações das curvas permanecem constantes a temperaturas maiores do que a TIAC, para uma dada fração volumétrica da fase dispersa. Para temperaturas menores do que a TIAC, esta inclinação cresce tanto mais quanto maior for a fração volumétrica da fase dispersa. Isto é devido ao aumento da fração volumétrica da fase dispersa, aí consideradas a água e a parafina, causado pela precipitação de cristais de parafinas.

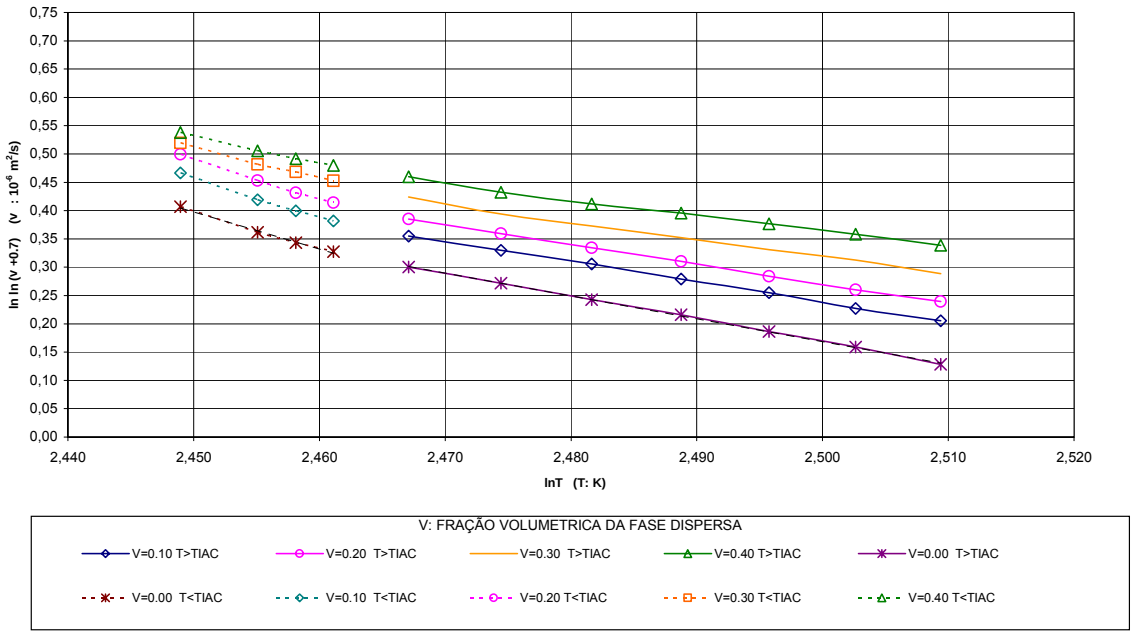


Figura 5.10 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 10 s^{-1}

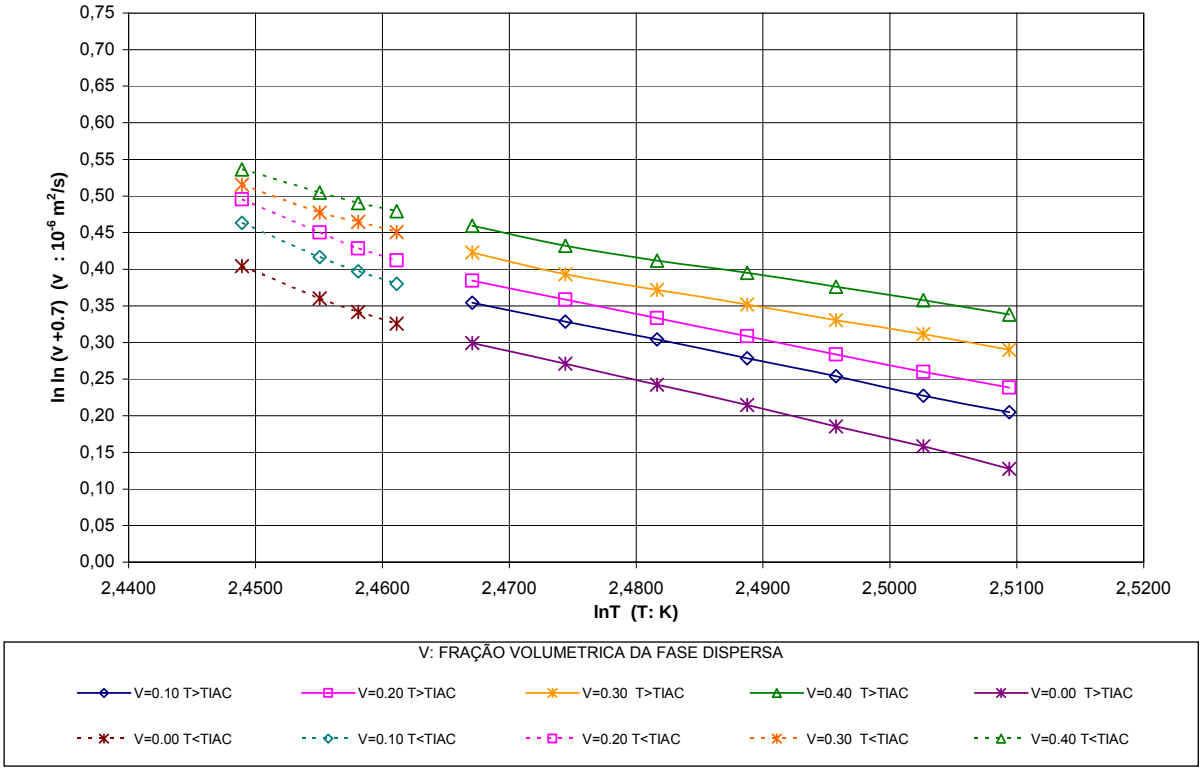


Figura 5.11 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 20 s^{-1}

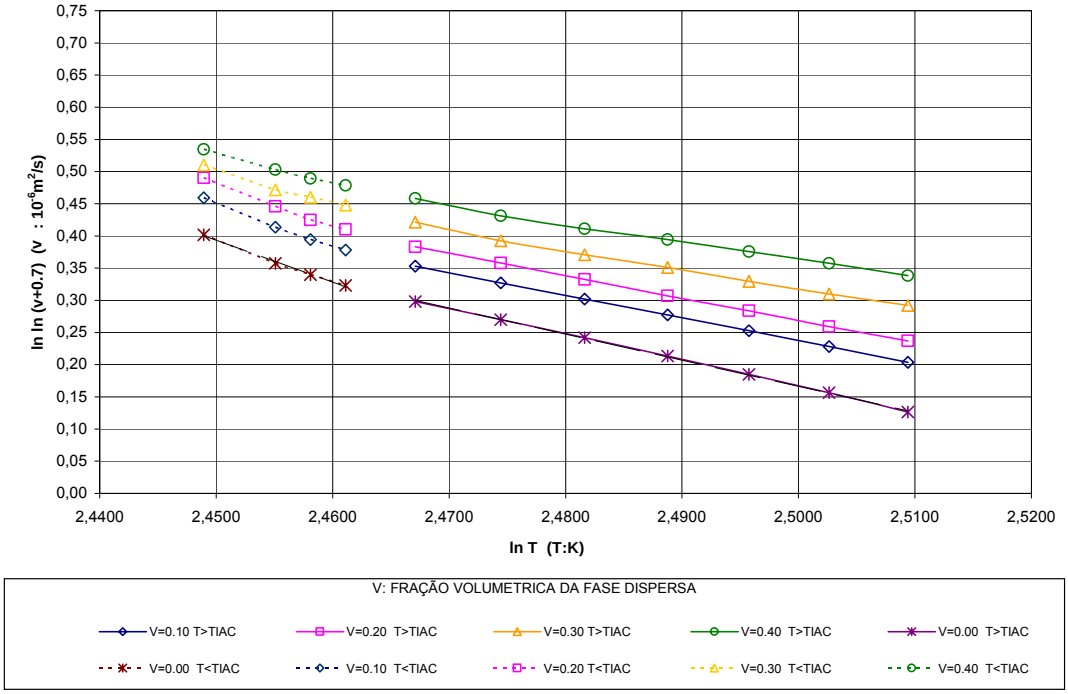


Figura 5.12 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 50 s^{-1}

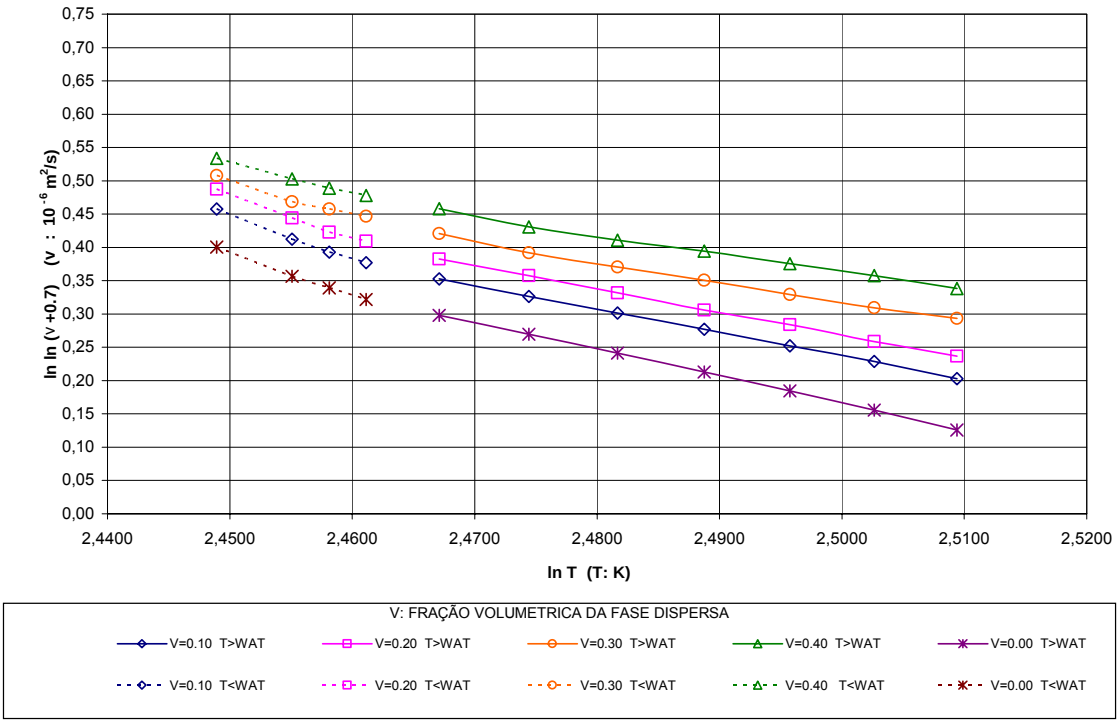


Figura 5.13 Viscosidade cinemática do óleo desidratado número 1 e suas emulsões versus temperatura para taxa de cisalhamento de 80 s^{-1}

5.3.3 Correlação Proposta para a Viscosidade de Emulsões em Função da Temperatura e Fração Volumétrica de Água.

As Figuras 5.10 a 5.13 mostraram que a viscosidade efetiva do óleo desidratado e de suas emulsões de água-em-óleo, acima e abaixo da TIAC, pode ser correlacionada em função da temperatura pela equação de Walther-ASTM, estimando-se os parâmetros A, B, A', B':

- A uma dada fração volumétrica da fase dispersa, em que T > TIAC e ν>2,0x10^{-6} mm^2/s:

$$\log(\log(\nu + 0{,}7)) = A - B\log(T) \tag{5.45}$$

- A uma dada fração volumétrica da fase dispersa, em que T < TIAC e ν>2,0x10^{-6} mm^2/s:

$$\log(\log(\nu + 0{,}7)) = A' - B'\log(T) \tag{5.46}$$

Os parâmetros *A*, *B*, *A'* e *B'* são independentes da temperatura e quando lançados em um gráfico versus a fração volumétrica da fase dispersa mostraram um variação próxima da linear, como observado nas Figuras 5.14 e 5.15. Estas correlações lineares são apresentadas através das Equações 5.47 a 5.50:

$$A = k_1 + k_2 V \tag{5.47}$$

$$B = k_3 + k_4 V \tag{5.48}$$

$$A' = k'_1 + k'_2 V \tag{5.49}$$

$$B' = k'_3 + k'_4 V \tag{5.50}$$

Substituindo as Equações 5.47 e 5.48 na Equação 5.45 e as Equações 5.49 e 5.50 na Equação 5.46, tem-se:

Para T > TIAC: $$\log(\log(\nu + 0{,}7)) = k_1 + k_2 V + k_3 \log(T) + k_4 V \log(T) \tag{5.51}$$

Para T < TIAC: $$\log(\log(\nu + 0{,}7)) = k'_1 + k'_2 V + k'_3 \log(T) + k'_4 V \log(T) \tag{5.52}$$

As Equações 5.51 e 5.52 podem ser usadas para correlacionar a viscosidade

de petróleo e suas emulsões de água-em-óleo a diferentes frações volumétricas da pase dispersa e a temperaturas, acima e abaixo da TIAC.

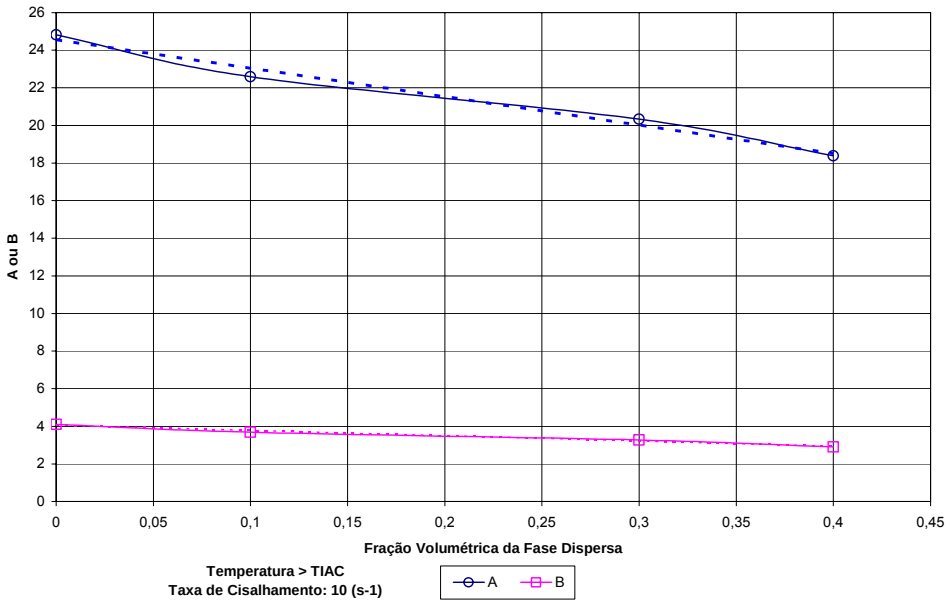


Figura 5.14 Parâmetros A e B da equação Walther-ASTM em função da fração volumétrica da fase dispersa

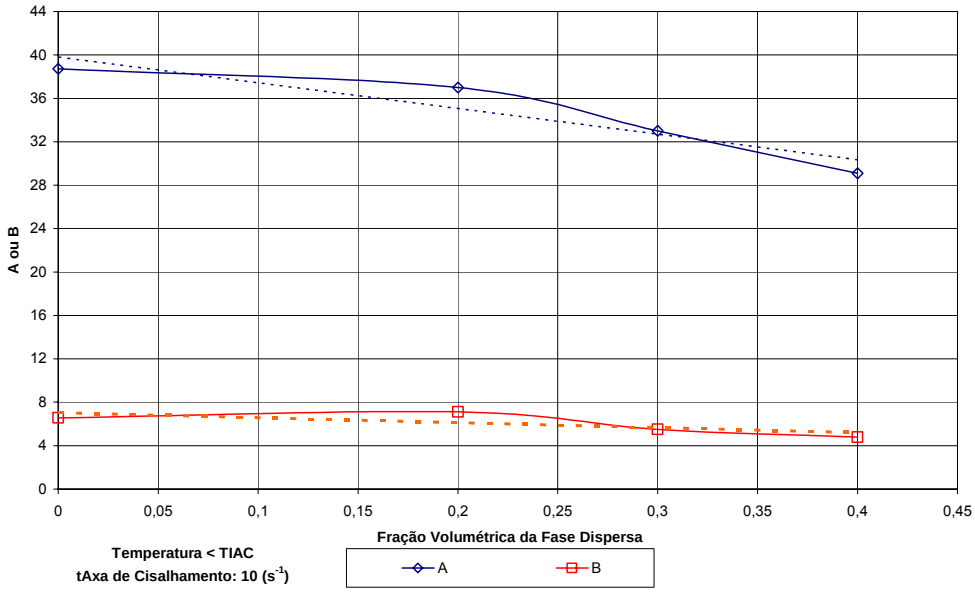


Figura 5.15 Parâmetros A e B da equação Walther-ASTM em função da fração volumétrica da fase dispersa

5.3.3.1 Aplicação dos Modelos da Literatura

Os modelos apresentados na literatura foram aplicados aos dados experimentais levanados. As Figuras 5.16 a 5.18 mostram, para os modelos a temperatura constante, os valores da viscosidade relativa em função da fração volumétrica da fase dispersa. Os valores experimentais são mostrados nas mesmas figuras. Nem todos estes modelos apresentam algum parâmetro ajustável. Alguns autores usaram o modelo de Krieger, considerando a fração máxima de empacotamento como um parâmetro ajustável. Nenhum destes modelos, Equações 5.33 a 5.36, se mostrou inteiramente satisfatório. Uma possível explicação seria que a distribuição de tamanho da fase dispersa tenha uma grande influência sobre a viscosidade da emulsão, mesmo para frações volumétricas da fase dispersa muito menores do que a máxima de empacotamento. Por esta razão, optou-se pelas correlações empíricas para estimativa da viscosidade das emulsões para diferentes frações volumétricas da fase dispersa a uma dada temperatura.

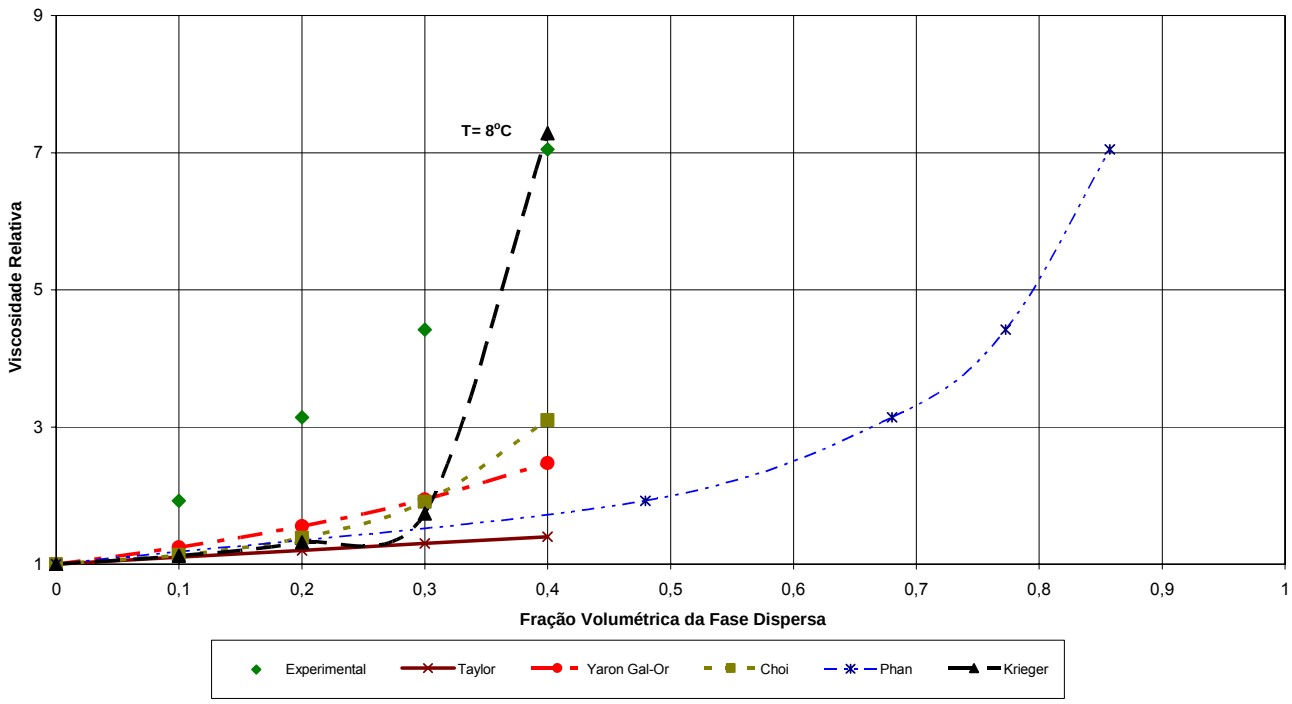


Figura 5.16 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=8°C)

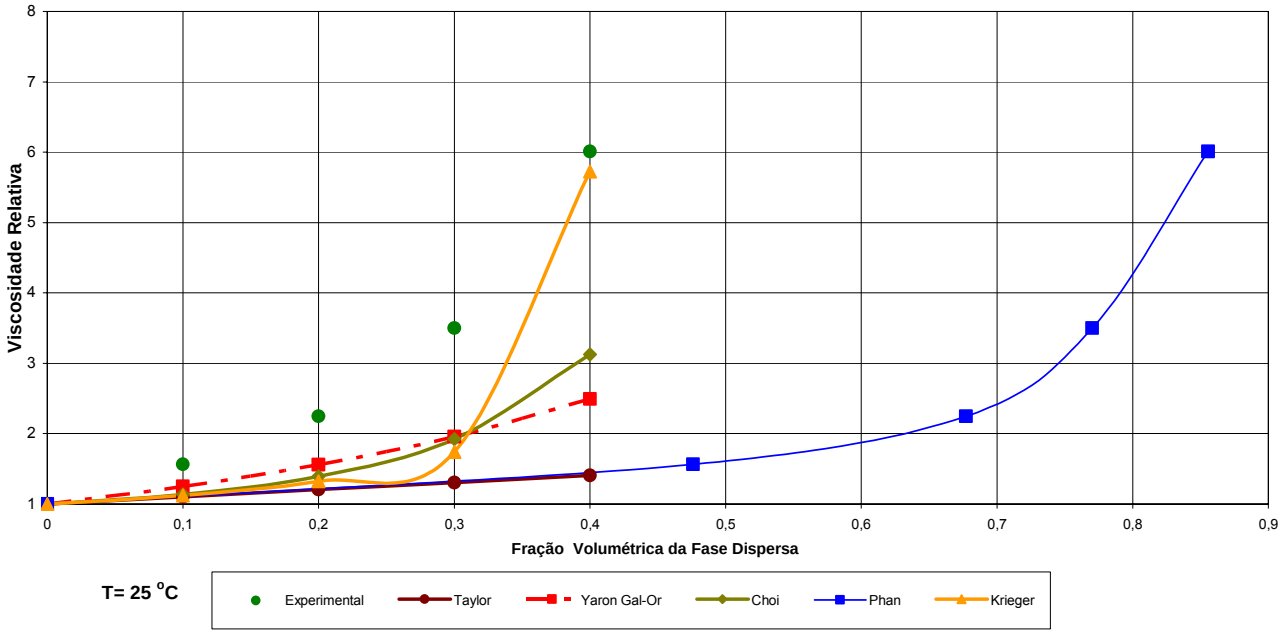


Figura 5.17 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=25°C)

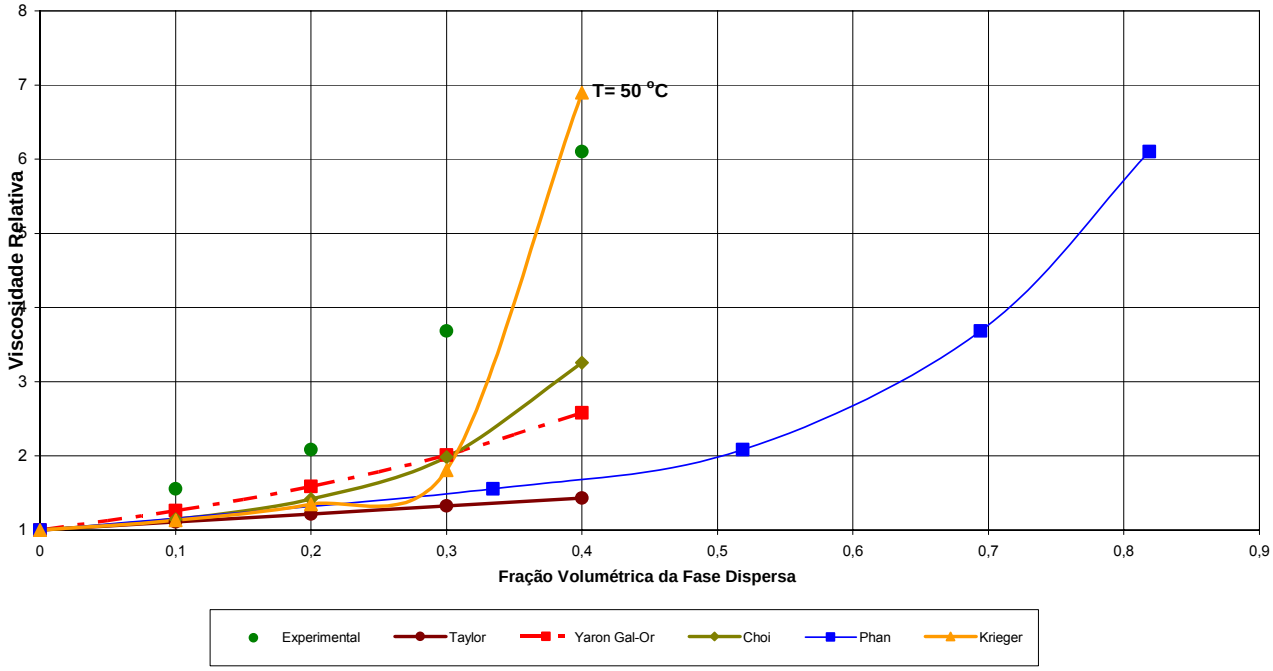


Figura 5.18 Modelos de estimativa da viscosidade relativa a temperatura constante (T=50°C)

A correlação proposta foi comparada com a de temperatura variável proposta por Ronningsen (1995), Figuras 5.19 a 5.24, para os óleos número 1 a 6. O modelo proposto apresentou resultados melhores do que o de Ronningsen, mesmo quando se utiliza esse modelo separadamente, para temperaturas acima e abaixo da TIAC. Os valores dos desvios médios e coeficiente da regressão linear de ambas as correlações estão mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 Resultados das correlações para os óleos 1 a 6

	Coeficientes de Correlação Múltipla						Desvio Médio Relativo (%)					
Método	Óleo 1	Óleo 2	Óleo 3	Óleo 4	Óleo 5	Óleo 6	Óleo1	Óleo2	Óleo3	Óleo4	Óleo5	Óleo6
Proposto T < TIAC	0,9916	0 9933	0,9983	0,9760	0,9781	0,9966	5, 4	5, 2	3,2	7,4	3,6	2,7
Proposto T> TIAC	0,9957	0,9975	0,9976	0,9870	0,9869	0,9842	3, 7	3, 3	3,5	5,1	8,0	6,2
Ronningsen Toda a faixa	0,9653	0,9797	0,9895	0,9526	0,9228	0,9590	7, 5	5, 4	6,9	8,0	8,7	9,9
Ronningsen Adaptado T<TIAC	0,9957	0,9876	0,9931	0,9499	0,9205	0,8943	5, 0	5, 8	3,6	8,5	3,9	8,1
Ronningsen Adaptado T> TIAC	0,9383	0,9926	0,9881	0,9689	0,9812	0,9848	8, 1	3, 5	5,9	7,0	9,2	7,7

* Método Proposto a T<TIAC: $\log(\log(\nu + 0{,}7)) = k_1 + k_2 V + k_3 \log(T) + k_4 V \log(T)$

* Método Proposto a T>TIAC: $\log(\log(\nu + 0{,}7)) = k_1^{'} + k_2^{'} V + k_3^{'} \log(T) + k_4^{'} V \log(T)$

* Método de Ronningsen: $\ln(\mu_r) = a_1 + a_2 T + + a_3 V + + a_4 T V$

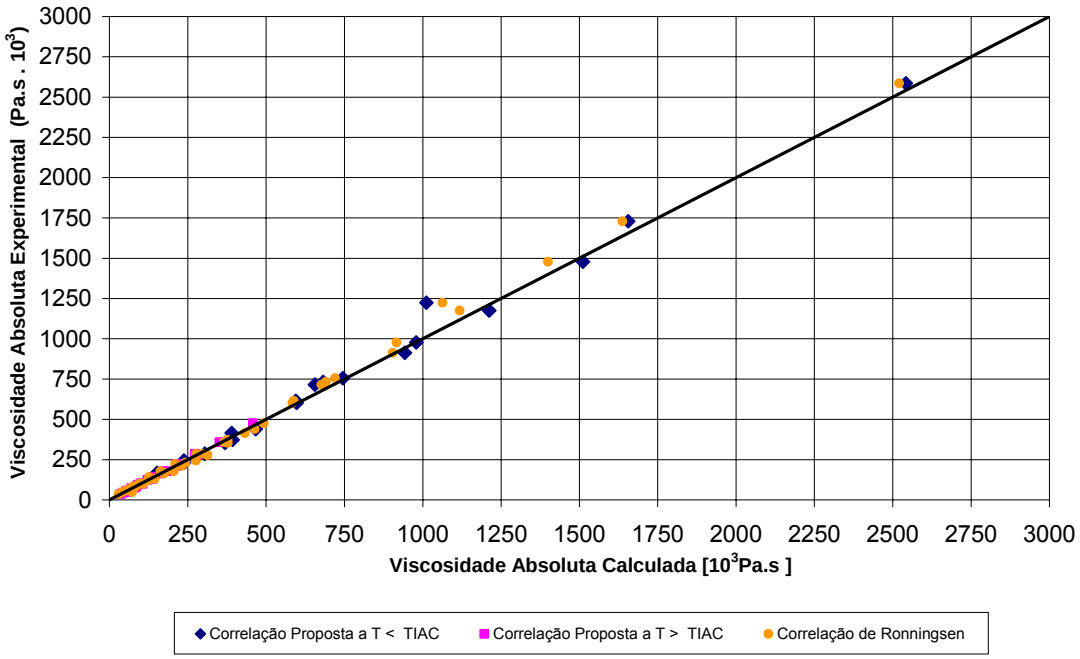


Figura 5.19 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 1 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

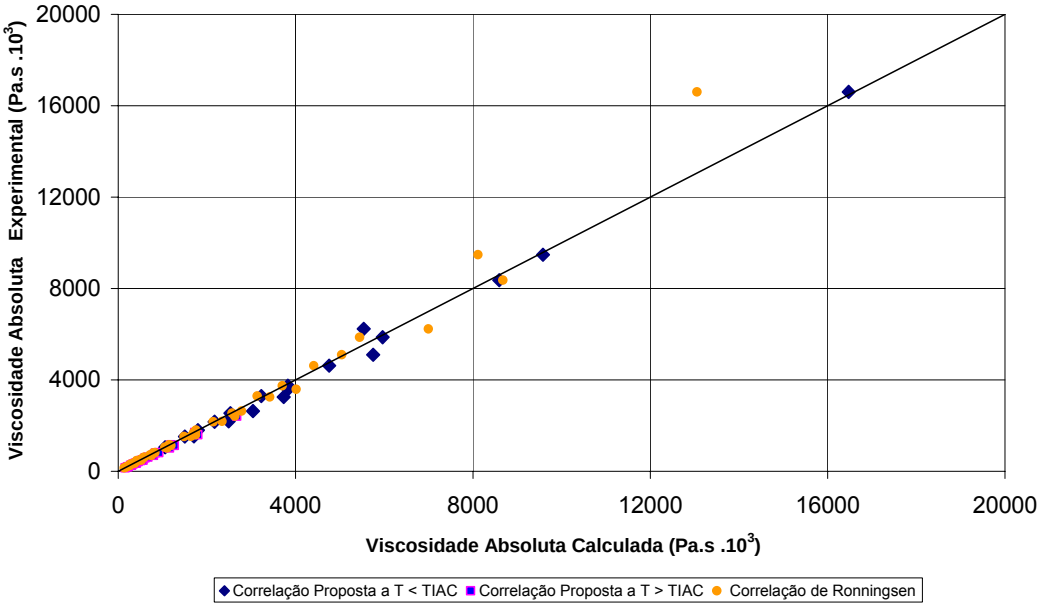


Figura 5.20 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 2 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

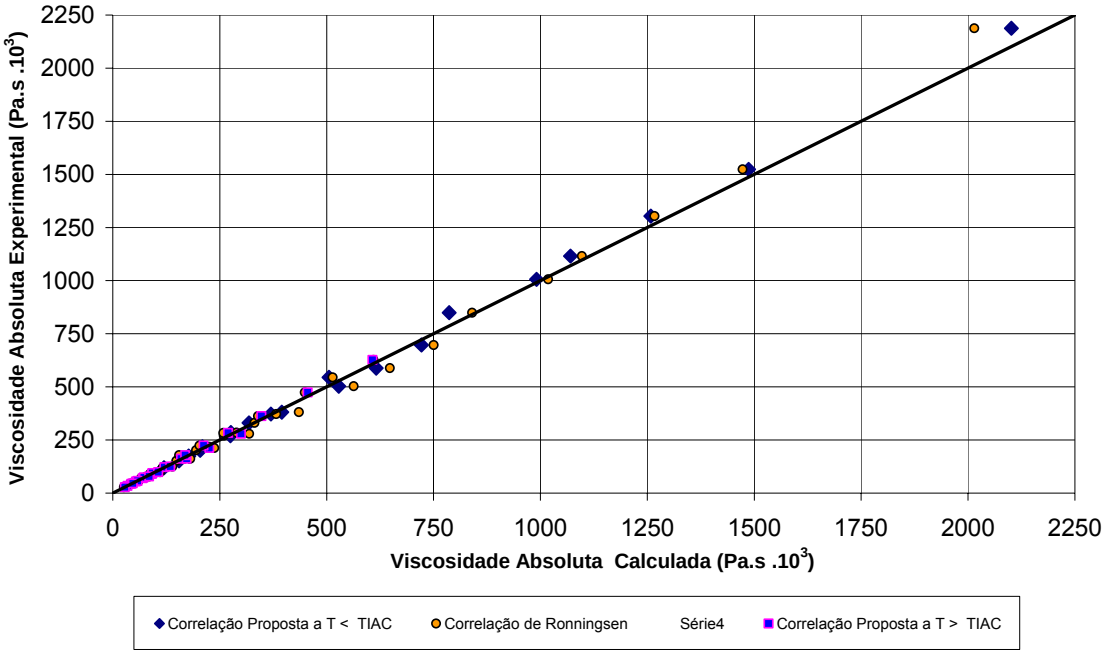


Figura 5.21 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 3 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

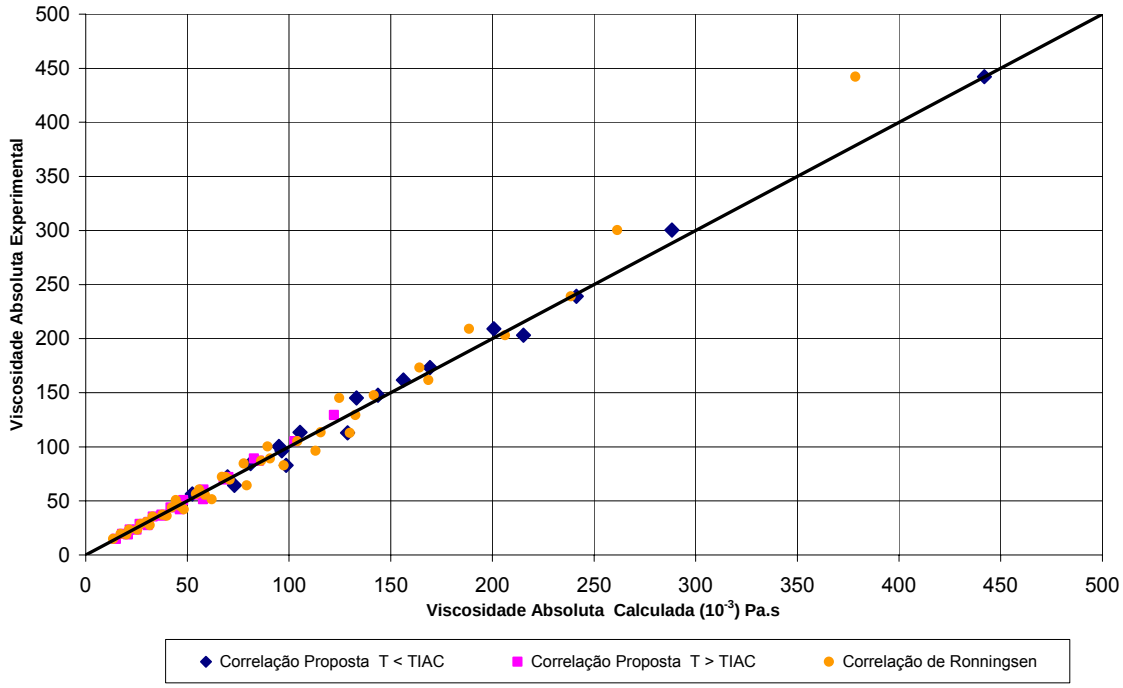


Figura 5.22 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 4 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

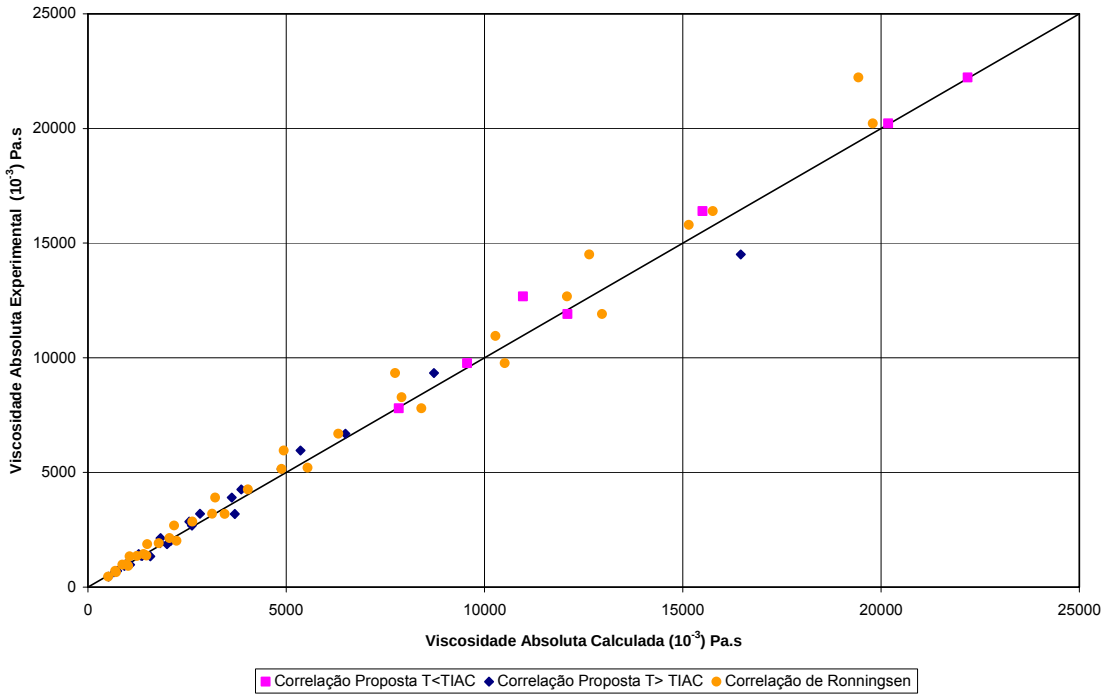


Figura 5.23 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 5 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

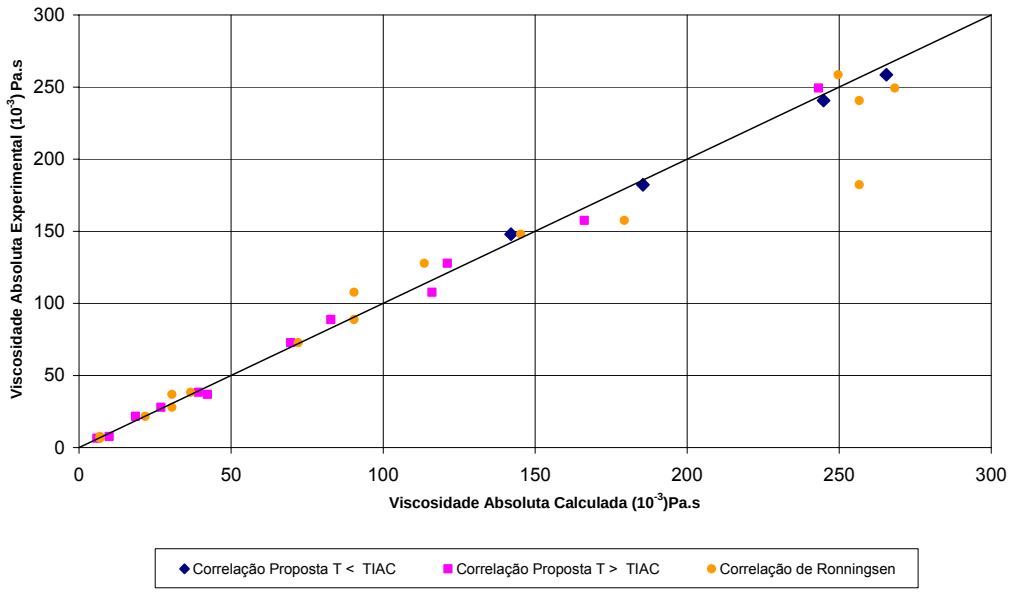


Figura 5.24 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 6 pelo método proposto e pelo de Ronningsen

O modelo proposto também foi avaliado para o único conjunto de dados experimentais publicado por Ronningsen, tendo mostrado melhor precisão do que a correlação de Ronningsen, Tabela 5.7 e Figura 5.25. A correlação proposta tem um termo funcional, $[(k_3 + k_4 V) \log(T)]$, resultando em valores mais apropriados para k_3 e k_4, que refletem melhor o aumento da viscosidade com a redução da temperatura do que o termo da correlação de Ronnigsen $(a_3+a_4 V)T$.

Tabela 5.7 Resultados das correlações para os dados do óleo 4 publicado por Ronningsen (1995)

	Coeficientes R^2	Desvio Médio Relativo (%)
Método Proposto T < TIAC	0, 9979	0,75
Método Proposto T>TIAC	0, 9981	2,5
Método de Ronningsen	0, 9879	6,5

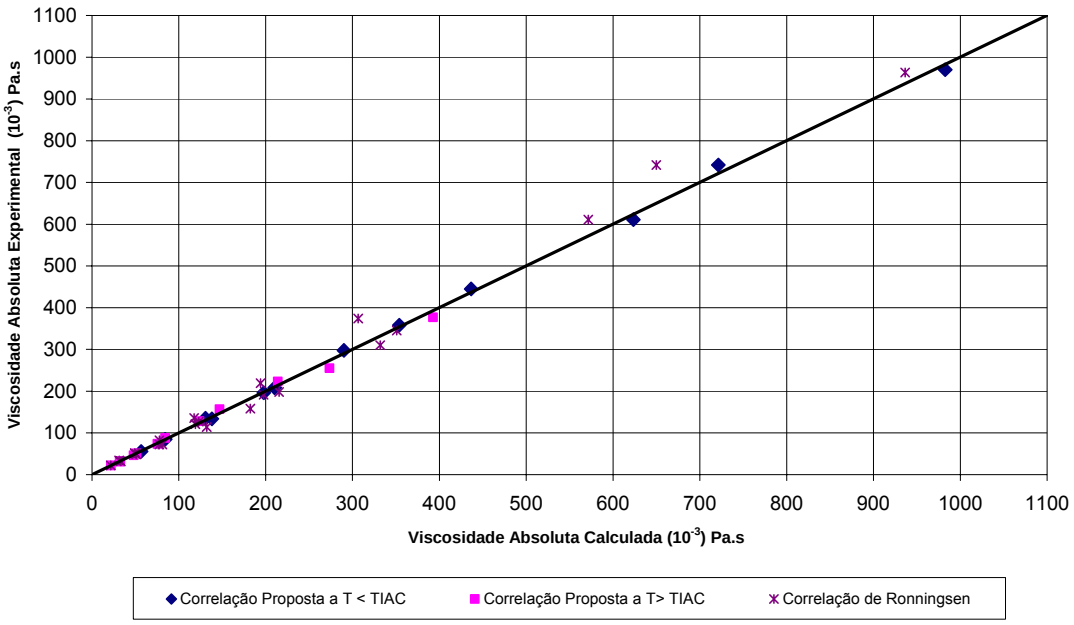


Figura 5.25 Viscosidade experimental versus calculada para o óleo 4, publicado por Ronningsen, pelo método proposto e pelo de Ronningsen

A partir da análise dos dados experimentais obtidos para os óleos estudados e suas emulsões a diferentes temperaturas e diferentes frações volumétricas da fase dispersa pode-se concluir que, para emulsões, o aumento da fração volumétrica da fase dispersa leva a um aumento da temperatura onde passa a ocorrer o comportamento não-newtoniano da emulsão. A temperaturas inferiores à TIAC, as emulsões apresentam comportamento tipo fluido não-newtoniano, em uma faixa de taxa de cisalhamento entre 10 s^{-1} e 80 s^{-1}.

Verifica-se que para os óleos desidratados a variação da viscosidade cinemática com a temperatura do óleo é muito bem representada pela equação de Walther-ASTM, para temperaturas acima da TIAC. Também para óleos desidratados a temperaturas abaixo da TIAC, este modelo representa apropriadamente a variação da viscosidade com a temperatura. Para as emulsões de água-em-óleo a variação da viscosidade com a temperatura também segue este modelo, porém com menor precisão.

Os parâmetros da equação de Walther-ASTM podem ser usados para corrrelacionar a viscosidade efetiva das emulsões com a temperatura e com a fração volumétrica da fase dispersa. A correlação obtida se mostrou mais precisa do que a de Ronningsen, mesmo quando se aplica este modelo separadamente para os dados acima e abaixo da TIAC. Também quando os dois modelos são avaliados para os dados de Ronningsen, o modelo proposto nesta tese se mostrou mais preciso.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Como discutido ao longo deste trabalho, a heterogeneidade da constituição química do petróleo torna cara, difícil e algumas vezes insuficiente os procedimentos para caracterização físico-química do petróleo obtidos por procedimentos analíticos, o que torna atraente se efetuar a caracterização através de métodos de cálculo.

Os métodos de cálculo de caracterização de frações de petróleo, em sua maioria, utilizam a temperatura de ebulição, além da densidade. Isto impede sua aplicação para frações pesadas do petróleo, aí compreendidos gasóleos e resíduos, pois a temperatura de ebulição não é usualmente disponível para estas frações, pelos procedimentos analíticos realizados em refinarias. Ao longo deste trabalho, foi mostrado que a caracterização de frações de petróleo, principalmente as pesadas, pode ser feita a partir da viscosidade, usando-se os parâmetros A e *B* da equação Walther-ASTM, e a densidade, ambas usuais e de fácil obtenção. As principais conclusões obtidas nesta tese são apresentadas a seguir.

6.1 CONCLUSÕES

6.1.1 Variação da Viscosidade com a Temperatura

De acordo com os resultados obtidos na análise de viscosidade em função da temperatura, verificou-se que os parâmetros *A* e *B* são constantes e independentes da temperatura.

Pode-se concluir que a equação de Walther-ASTM é a mais precisa, entre os modelos disponíveis, para representar a viscosidade em função da temperatura:

- Para hidrocarbonetos parafínicos, normais e ramificados, naftênicos e alquil-naftênicos, aromáticos, alquil-benzenos e alquil-naftalenos;

- Para frações de petróleo do tipo nafta, gasóleo, querosene, diesel, gasóleo e resíduos;

- Para petróleos de todos os tipos.

Para baixos valores de viscosidade cinemática, a precisão das estimativas de viscosidade pela equação de Eyring é comparável à obtida pela equação de

Walther-ASTM. De outra forma, para altos valores de viscosidade cinemática, em especial como no caso de frações pesadas, as estimativas de viscosidade pela equação de Walther-ASTM mostram-se bem mais precisas do que as obtidas pela equação de Eyring.

6.1.2 Parâmetros A e B na Classificação de Petróleo e Frações

Para os hidrocarbonetos dos tipos parafínicos, naftênicos, alquil-naftênicos, aromáticos, alquil-benzenos e alquil-naftalenos, a razão *A/B* mostrou uma variação distinta com propriedades facilmente mensuráveis como o ^{o}API e outras como o índice de refração e a relação carbono-hidrogênio. Por esta análise foi escolhida a relação $^{o}API/(A/B)$ para a discriminação, classificação e caracterização de hidrocarbonetos, de petróleos e frações.

Os resultados obtidos a partir de dados de hidrocarbonetos puros e petróleos e frações mostram que a relação $^{o}API/(A/B)$ é efetiva:

- Para discriminar hidrocarbonetos puros, apresentando os seguintes valores:

a) 50 a 15: para hidrocarbonetos parafínicos (do n-pentano ao n-triacontano);

b) 25 a 14: para hidrocarbonetos naftênicos alquil-ciclopentanos e alquil-ciclohexanos;

c) 12 a 14: para benzeno e hidrocarbonetos e alquil-benzenos;

d) 2 a 10: para naftaleno e hidrocarbonetos alquil-naftalenos.

- Para classificar os tipos de petróleos, de acordo com as classes definidas por Tissot e Welthe (1978), apresentando os seguintes valores:

Maior do que 14:	tipo parafínico.
Entre 12 e 14:	tipo parafínico-naftênico.
Entre 10 e 12:	tipo naftênico.
Entre 8 e 10:	tipo aromático-Intermediário.
Entre 6 e 8:	tipo aromático - naftênico.
Menor do que 6:	tipo aromático -asfáltico.

- Para classificar os tipos de resíduos de destilação quanto à sua constituição para a seleção de cargas paras unidades de conversão, apresentando os seguintes valores, de acordo com a nomenclatura proposta por Tissot e Welthe (1978),:

Maior do que 10:	tipo ´parafínico.
Entre 8 e 10:	tipo parafínico-naftênico.
Entre 6 e 8:	tipo naftênico.
Entre 4 e 6:	tipo aromático-intermediário.
Entre 2 e 4:	tipo aromático-naftênico.
Menor do que 2:	tipo aromático-asfáltico.

6.1.3 Aditividade dos Parâmetros e das relações

A partir de dados de misturas de hidrocarbonetos, de frações de petróleo de nafta, querosene, diesel, gasóleos e resíduos foram avaliadas as características de aditividade dos parâmetros *A* e *B* e das relações *A/B* e $^{o}API/(A/B)$.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que os parâmetros *A* e *B* e as relações *A/B* e $^{o}API/(A/B)$ são linearmente aditivos em base mássica.

6.1.4 Estimativa de Propriedades Termodinâmicas

Foram correlacionados dados de temperatura e pressão crítica e massa molar de hidrocarbonetos dos tipos parafínicos, naftênicos e aromáticos com os parâmetros *A* e *B* e outras propriedades como a densidade. Estas correlações estão mostradas no Capítulo 3 e foram aplicadas a frações de petróleo.

A comparação dos resultados obtidos por estas correlações com os apresentados na literatura apontam para as seguintes conclusões:

- A temperatura e a pressão críticas e a massa molar de hidrocarbonetos são efetivamente correlacionadas pelos parâmetros *A* e *B* com precisão igual e, em alguns casos, maior do que os métodos disponíveis na literatura;

- As estimativas destas propriedades pelas correlações propostas para frações de

petróleo são comparáveis aos resultados obtidos pelos métodos apresentados na literatura.

6.1.5 Estimativa de Composição e de Propriedades Relacionadas à Composição

Foram levantados dados de composição e de propriedades de 24 petróleos e frações de todos os tipos. Foi observado que a variação da ocorrência dos hidrocarbonetos no diferentes tipos de petróleo é grande. Também foi verificado que a ocorrência de hidrocarbonetos poli-aromáticos alcança valores importantes, de até 30% em massa. Foram avaliados os principais métodos da literatura e propostas correlações para cálculo da composição de gasóleos e resíduos de petróleos de todos os tipos utilizando-se os parâmetros *A* e *B* e a densidade.

Os resultados obtidos indicam as seguintes conclusões:

- As estimativas das porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos em gasóleos apresentam desvios máximos absolutos de 8 e 9% em massa, respectivamente. Os métodos propostos apresentam precisão bem maior do que os principais métodos da literatura e que são recomendados pelo API e pela ASTM;

- As estimativas das porcentagens de hidrocarbonetos poliaromáticos em gasóleos apresentam boa precisão com desvios máximos de 9% em massa.

- As estimativas das porcentagens de carbono saturado e de carbono aromático em resíduos apresentam boa precisão com desvios máximos de 7% em massa.

- A relação carbono-hidrogênio de resíduos é efetivamente correlacionada pelos parâmetros *A* e *B* e densidade com precisão bem maior do que os métodos disponíveis na literatura;

- O ponto de anilina de querosenes, diesel e gasóleo é efetivamente correlacionado pelos parâmetros *A* e *B* e densidade, com precisão maior do que os métodos disponíveis na literatura;

- O ponto de fuligem de querosenes é efetivamente correlacionado pelos parâmetros *A* e *B* e densidade, com precisão maior do que os métodos disponíveis na literatura.

6.1.6 Estimativa de Viscosidade de Misturas

Foi proposto um método de cálculo de viscosidade de misturas a partir da característica de aditividade dos parâmetros.

Os resultados obtidos mostram que o método proposto apresenta maior precisão para cálculo da viscosidade de misturas de hidrocarbonetos e de frações de petróleo do que os métodos disponíveis na literatura.

6.1.7 Estimativa de Viscosidade de Emulsões

Foi aplicada a equação de Walther-ASTM para emulsões de água-em-óleo. Os resultados obtidos mostram que:

- A equação de Walther-ASTM descreve a variação da viscosidade com a temperatura de emulsões de água-em-óleo a temperaturas acima da temperatura inicial de formação de cristais de parafina;

- Esta equação também descreve adequadamente a variação da viscosidade com a temperatura de emulsões de água-em-óleo a temperaturas abaixo da temperatura inicial de formação de cristais de parafina;

Foi proposta uma correlação baseada nos parâmetros *A* e *B* para estimar a variação da viscosidade efetiva de emulsões com a temperatura e com a fração volumétrica da fase dispersa, cujos resultados são mais precisos do que os obtidos pelos métodos disponíveis na literatura.

6.1.8 Parâmetros *A* e *B*

Como mostrado neste trabalho, todos os modelos de viscosidade-temperatura, seja o de Walther-ASTM ou o de Cornelissen-Waterman, seja o de Eyring ou o de Andrade, concordam que a viscosidade toma valores de acordo com a forma e natureza das moléculas, isto é, pela atração e repulsão intra e intermolecular. Assim, os parâmetros ***A*** e ***B*** da equação de Walther-ASTM de viscosidade-temperatura não são puramente empíricos, sendo característicos de cada substância e indicadores excelentes para a caracterização de frações de petróleo.

O parâmetro ***A*** representa o log(log(viscosidade)) quando a temperatura é de 1K, ou seja, a viscosidade e depende de interações repulsivas e atrativas. O parâmetro ***B*** representa a variação da viscosidade com a temperatura, sendo tanto menor quanto menor for a variação da viscosidade com a temperatura e tanto maior quanto maior for esta variação, e depende, principalmente das interações atrativas. Estes parâmetros estão relacionados ao tamanho e tipo dos hidrocarbonetos presentes no petróleo e frações, como mostrado na presente pesquisa, pelas correlações entre estes parâmetros e as propriedades dos hidrocarbonetos e das frações de petróleo ligadas à sua composição química.

A relação ***A/B*** representa o logaritmo da temperatura na qual o valor da variável ***z*** é igual a 10 mm^2/s, indicando que quanto maior for a variação da viscosidade com a temperatura, maior será a temperatura em que o valor de ***z*** será igual a $10mm^2/s$. Dessa forma, a relação ***A/B*** pode ser utilizada para a caracterização de substâncias, pois conjuga as interações atrativas e repulsivas.

A densidade permite obter informação básica sobre o conteúdo de produtos leves no petróleo, porém não permite maiores informações acerca da sua constituição predominante. O uso combinado da densidade com estes parâmetros, fator ^{o}***API/(A/B)***, mostra-se adequado para a classificar e caracterizar o petróleo e frações por fornecer também informações sobre suas composições.

Os principais métodos de cálculo da composição de frações de petróleo, ***ndm*** ou de Riazi, apresentam resultados que concordam qualitativamente com os valores experimentais. Contudo, esses métodos não são aplicáveis a um grande conjunto de frações de petróleo devido à ocorrência cada vez maior de petróleos de tipos diferentes daqueles para os quais estes métodos foram desenvolvidos. Uma outra razão para isso é que as frações médias e pesadas destes petróleos, em especial o gasóleo, apresentam maiores teores de carbono em anel do que os recomendados por estes métodos.

Da mesma forma, as correlações de propriedades relacionadas à composição existentes na literatura foram desenvolvidas para frações oriundas de petróleos do tipo parafínico e parafínico-naftênico. Essas correlações apresentam desvios importantes quando aplicadas a petróleos de outros tipos, tais como nafteno-aromáticos e aromáticos-intermediários.

As correlações desenvolvidas usando-se os parâmetros ***A*** e ***B*** e a densidade proporcionam alternativas precisas para estimar propriedades físicas e termodinâmicas, mesmo quando se dispõe da temperatura de ebulição. Entre as propriedades correlacionadas, listam-se a temperatura e a pressão críticas, massa molar, as porcentagens de hidrocarbonetos e de carbono saturado, o ponto de anilina e o ponto de fuligem. Isto se deve a que os parâmetros da equação de Walther-ASTM, principalmente ***B***, são mais sensíveis ás interações atrativas entre moléculas do que a densidade.

Estas correlações se constituem em alternativa única para cálculo destas propriedades para frações pesadas, quando não se dispõe da temperatura de ebulição.

6.2 SUGESTÕES

É amplo o campo de aplicação da alternativa de caracterização proposta, especialmente para frações pesadas o que pode conduzir a novas pesquisas. Entre estas, citam-se a estimativa de coordenadas críticas e de massa molar de resíduos, por determinações experimentais que seriam comparadas com os procedimentos de cálculo propostos. Estas propostas poderiam ser avaliadas experimentalmente, por comparação com dados obtidos através de procedimentos experimentais de PVT e de determinação de massa molar, em trabalho semelhante ao desenvolvido por Lenoir (1977) para petróleos leves americanos e do Oriente Médio.

Outras áreas se abrem como a estimativa propriedades físicas de frações de petróleo e da temperatura de ebulição de resíduos usando a viscosidade. Deve ser registrado que este último ponto, aliás já foi iniciado através de projetos de pesquisas que estão sendo conduzidos junto ao CENPES para caracterizar os petróleos que estão sendo refinados no Brasil. Também se torna importante a determinação de propriedades de hidrocarbonetos de elevado número de átomos de carbono.

A descoberta e o refino de petróleos cada vez mais pesados em paralelo com a sua elevação de preço será, sem dúvida, a força motriz para estes trabalhos.

BIBLIOGRAFIA

- ABDEL-LATIF A.-S.; MOHARAM H. M. A Generalized Viscosity Correlation For Undefined Petroleum Fractions. **Chemical Engineering Journal**, v. 72, n. 3, p. 253-256, 1999.

- ALBAHRI, T. A. Enhanced Method For Predicting The Properties Of Light Petroleum Fractions. **Fuel** v. 85, p. 748–754, 2006.

- ALBAHRI, T. A. Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 9286-9298ALBAHRI, T. A.; Riazi, M.R.; Qattan, A. Analysis of quality of the Petroleum Fuels, **Journal of Energy Fuels**, v. 17. n. 3, 669-693, 2003.

- AL-BESHARAH, J.M. **The Effect of Blending on Selected Physical Properties of Crude Oils and Their Products**. Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, The University of Aston in Birmingham, 1989.

- AL-OTAIBI, G.N.; RIAZI, M. Estimation of Viscosity of Liquid Hydrocarbon system, **Fuel**, v.80 (2000), 27-32.

- ALTGELT K.H.; BODUZYNSKI, M.M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions.** New York, Marcel Decker Inc., 1994.

- AMIN, M.B.; MADDOX, R.N. Estimate Viscosity Versus Temperature **Hydrocarbon Processing**, v.12, p. 131-135, 1980.

- ANDRADE, E. N.; **Physical Magazine** v.17 n.7, p. 497, 1934.

- ASTM. **Annual Book of ASTM Standards** Section 05, v. 05. Philadelphia, PA. ASTM, 2005.

- APARICIO, J.C.; JERONIMO, M.A.S.; MARTINS, F.G.; COELHO, M.A.N.; MARTINS, C.; BRAGA, A.S.; COSTA, C.A.V. Two Different Approaches for RDC Modelling when Simulating a Solvent Deasphalting Plant. **Computers and Chemiacal Engineering**. v. 26, p. 1369-1377, 2002.

- API RESEARCH PROJECT 44: **Selected Values of properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Tables of Physycal and Thermodynamics Properties os Hydrocarbons.** A&M Press Texas. 1978.

- API REFINING DEPARTMENT. **Technical Data Book on Petroleum Refining**. 7 ed. Washington, D. C. 2005.

- ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. New York, Freeman, 1994.

- AVAULEE, L.; TRASSY, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J.N. Thermodynamic Modeling for Petroleum Fluids I. Equation of State and Group Contribution for the Estimation of Thermodynamic Parameters of Heavy Hydrocarbon. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, p. 155-170,1999.

- BALTATU, M.E.; CHONG, R.A.; HUBER, M.L. Viscosity of Defined and Undefined Hydrocarbon Liquids Calculated Using an Extended Corresponding-States Model. **International Journal of Thermophysics**, v. 17, n. 1, p. 213-221, January 1982.

- BEG, S. A.; AMIN, M. B. Generalized Kinematic Viscosity-Temperature Correlation For Undefined Petroleum Fractions of IBP - 95°C to 455°C Boiling Ranges, **Fuel Science & Technology International**, v. 12, n. 1, January (1988), 97-129.

- BIRD, R. B. B.; LIGHTFOOT, E. N.; STEWART, W. E. **Transport Phenomena**. New York John Wiley & Sons, , 2nd edition, 1966.

- BRULE, M.R.; KUMAR, K.H.; WATANASIRI, S. Characterization Methods Improve Phases Behavior Prediction, **Oil and Gas Journal**, p.87-93, February 11, 1985,

- CHOI, S.J.; SCHOWATER, W.R. Rheological Properties Of Non Dilute Suspensions Of Deformable Particles, **Physics of Fluids**, p. 420 – 427, 975.

- CHU, B. Based on the baker lectures of DEBYE, P. J. W.; **Molecular Forces**. New York. John Wiley Sons, 1967.

- CORNELISSEN, J.; WATERMAN, H.I. The viscosity temperature relationship of liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 4, n. 5, p. 238-246, 1955.

- DANESH A. “PVT and Phase Behavior of Reservoir Fluids”. **Developments in Petroleum Science**. New York, , Elsevier, 1998.

- DAUBERT, T. E. Characterization Parameters for Physical and Thermodynamic Property Prediction. PROCEEDINGS OF THE FIFTY-EIGHTH ANNUAL CONVENTION OF GAS PROCESSING ASSOCIATION. 1982.

- DEAN, E. W.; & DAVIS, G. H. B. Viscosity Variations Of Oil With Temperature, **Chem. & Met. Eng**., v. 36, p. 618-9, 1929.

- DEANESLY, R. M. & CARLETON, L.T. Type Analysis Of Hidrocrbon Oils. **Ind. Eng. Chem. Anal**. **Ed**., v. 14, p. 220-6, 1942.

- DHULESIA, H. New Correlation Predict Fcc Feed Characterizing Parameters. **Oil & Gas Journal**, p.51-54, Jan 13, 1986.

- DIALLO, M.; CAGIN, T.; FAULON, J.L.; GODDARD, W.A. Thermodynamics Properties of Asphaltenes: a Predictive Approach Based on Computer Assited Structure Elucidation and Atomistic Simulations. **Development in Petroleum Sciences**, v. 40, chapter 8, Elsevier Science, Amsterdan, 1997.

- DREWS, A. W. **Manual on Hydrocarbon Analysis**. ASTM, PA, 1998.

- DUTT, N.V.K. A Simple Method of Estimating the Viscosity of Petroleum Crude Oil and Fractions. **The Chemical Engineering Journal**, v. 45, p. 83-88, 1990.

- EL-HADI, D.; BEZZINA, M. Improved Empirical Correlation For Petroleum Fraction Composition Quantitative Prediction. **Fuel**, v. 84, p. 611–617, 2005.

- ELY, J.F.; Hanley, H.J.M. Prediction of Transport Properties. 1. Viscosity of Fluis and Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Fundam**., v. 20, p. 323-332, 1981.

- EINSTEIN, A. Theory of Brownian movement. **Ann. Phys**.; German, v.19, p.289, 1906.

- EINSTEIN, A.. Elementary Consideration of the Thermal Conductivity of Dieletric Solids. **Ann. Phys**.; German, v. 34, p. 591, 1911.

- EYRING, H. J.; GLASSTONE, S.; LAIDLER K. **Theory of Rate Process.** New York. McGraw-Hill, Chapter 9, 1941.

- EYRING, H. J.; **Phys. Chem**. , v.41, p.249, 1936.

- ESTEVES, M.J.C. **Um Modelo de Debye-Huckel para o Cálculo da Viscosidade de Soluções Eletrolíticas**. Tese de Doutorado, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, 2003.

- GOOSSENS, A. G. Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 985-988,1996.

- GUILYAZETDINOV, L. P. Structural Group Composition And Thermodynamic Properties Of Petroleum And Coal Tar Fractions. **Fuel and Energy Abstracts** v. 36, n. 6 , p. 427, November 1995.

- GUTHRIE, V. B. **Petroleum Products Handbook**. New York. McGraw-Hill, 1960.

- MOHARAM, H. M. New Correlation For Predicting The Viscosity Of Heavy Petroleum Fractions. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 37, n. 2, p. 151, March1996.

- KORSTEN H. Viscosity of Liquid Hydrocarbons and Their Mixtures. **AIChE Journal**, v. 47, n. 2, p.453-462, February 2001.

- HILL, J.B; COATS, H.B. The Viscosity-Gravity Constant of Petroleum Lubricating Oils. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, 641-644, 1928.

- HUANG, P. **Characterization An Thermodynamics Correlations Of Undefined Hydrocarbon Mixture**. Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, 1977.

- JACKSON, E. A. Boiling Point Gravity Constant Is Index Of Lube Oil Characteristics. **The Oil and Gas Journal**, v.16, n. 33, 1935.

- JENKINS, G.I.; WALSH, R.P. Quick Measure of Jet Fuel Properties, **Hydrocarbon Processing**, v. 47, n.5, p.161-164,1968.

- KAY, W. B. Density of Hydrocarbon Gases and Vapors. **Industrial And Engineering Chemistry**, v.. 28, n. 9

- KHAN, M.A.B.; MEHROTRA, A.K.; SVRCEK, W.Y. Viscosity Models for Gas-Free Atabasca Bitumen. **Journal Canadian Petroleum Technology**, v.. 23, n. 3, p. 47-53. 1984.

- KRIEGER, I.M.; DOUGHERTY, T.J. A Mechanism For Non-Newtonian Flow In Suspensions Of Rigid Spheres. **Trans. Soc. Rheol**., v. 3, p.137-152, 1959.

- KRYGOWSKI, T.M.; CYRANSKI, M.K.; CZARNOCKI, Z.; HAFELINGER, G.; KATRIZKY, A.R. Arpmaticity: a Theorical Concept of Immense Parctical Importance. **Tetrahedron**, v. 56, p.1783-1796, 2000.

- KURTZ, S. S.; WARD, A. L. The Refractivity Intercept and the Specific Refraction Equation of Newton.; **J.F.I**.; v. 222, , p.563-589, 1936.

- KURTZ, S.S.; KING, R.W.; STOUT, W.J.; PETERKIN, M.E. Carbon-Type Composition of Viscous Fractions of Petroleum. **Anaytical Chemical**, v. 30, n. 7, p.1224-1235,1958.

- LEE, S. W.; PRETO, F.; HAYDEN, A.C.S. DETERMINATION OF FUEL AROMATIC CONTENT AND ITS EFFECT ON RESIDENTIAL OIL COMBUSTION. ASHRAE Summer Meeting, Portland, Oregon, 1986.

- LEE, B.I.; KESLER, M.G. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Processing**, v.153, March 1976.

- LENOIR, J. M.; Measured Enthalpies of Eight Hydrocarbon Fractions, Journal of Chemical and Engineering Data, V. 18, No. 2, 1973, 195-202.

- LERNER, B.A.; HIMPSL, F.L. Feed Molecular Properties Explain Cracking Results. **Oil & Gas Journal**, p.61-67, December 1, 1997.

- LINDEN, H.R. The Relationship of Physycal Pproperties and Ultimate Analysis of Liquid Hydrocarbon. **Oil and Gas Journal**, v. 68, n.9, p. 60-65,1949.

- LIPKIN, M. R.; MARTIN, C. C.; KUTZ, S. S. JR. **Industrial Engineering Chemical Anal**.; Ed. 18, 376.

- M. B. & MADDOX, R. N. Estimate Viscosity Versus Temperature. **Hydrocarbon Processing**, v.12, p. 131-135, December 1980.

- MAXWELL, J. B.. **Data book on hydrocarbon; application to process engineering**. New York. D. Van Nostrand, c. 1950.

- MEHROTRA, A.K.; Monnery, W.D.; Svrcek, W.Y. A Review of Practical Calculations Methods for the Viscosity of Liquid Hydrocarbons and Their Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v.117, p. 344-355,1996.

- MEHROTRA, A.K. **Chem. Eng. Res. Des**., v. 73, n.87, 1995.

- MOHARAM M.; R. A. AL-MEHAIDEB AND M. A. FAHIM. New Correlation For Predicting The Viscosity Of Heavy Petroleum Fractions. **Fuel**, v. 74, n. 12, p.1776-1779, December 1995.

- OLIVEIRA, R.C.G.; OLIVEIRA M.C.K. LEVANTAMENTO DE CORRELAÇÕES PARA PREDIÇÃO DA REOLOGIA DE EMULSÕES DE DIFERENTES TIPOS DE PETRÓLEOS. Relatório Interno Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

- ÖZDOGAN S.; H. GÜRBÜZ YÜCEL. Correlations Towards Prediction Of Petroleum Fraction Viscosities: A Semi-Theoretical Approach. **Fuel**, v. 79, n. 10, p. 1209-1214, August 2001.

- PAL, R. A Novel Method To Correlate Emulsion Viscosity Data. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**,v.137, p. 275–286, 1998.

- PAL, R. Evaluation Of Theoretical Viscosity Models For Concentrated Emulsions At Low Cappilary Numbers. **Chemical Engineering Journal**, v.81, p.15–21, 2001.

- PHAN-THIEN,N.; PHAM,D.C. Differential Multiphase Models For Poly Dispersed Suspensions And Particulate Solids. **J.Non-Newtonian Fl. Mech**, p.305-318, 1997.

- PUTTAGUNTA, V.R.; Singh M.; B. **Chem. Eng. Res. Des**., v. 70, p. 627, 1992.

- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E.; (1987). The Properties of Gases and Liquids, 4ed. Mc Graw Hill Book Co.; N.York.

- RIAZI, M.R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. ASTM International, PA, 2005.

- RIAZI, M. R.. **Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions**. Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, 1979.

- RIAZI, M.R.; AL-SAHAF. Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils. **Fluid Phase Equilibria**, v.117, p.217-224,1996.

- RIAZI, M.R.; DAUBERT, T. Prediction of Molecular-Type Analysys of Petroleum Fractions and Coal Liquids. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev**., v.25, p.1009-1015, 1986.

- RICHARDSON, E.G. The Formation And Flow Of Emulsion. **J.Colloid Sci**.; v. 5, p. 404-413, 1950.

- RODGERS, R.P.; HUGHEY, C.A.; MARSHALL, A.G. PETROLEOMICS: THE SEARCH FOR RELATIONSHIPS BETWEEN CHEMICAL COMPOSITION AND PROPERTIES OF PETROLEUM BY FT-ICR HIGH RESOLUTION MASS SPECTOMETRY. International Conference on Heavy Organic Depositions. Houston, Texas, 2002.

- RONNINGSEN, H.P. CORRELATIONS FOR PREDICTING VISCOSITY OF W/O EMULSIONS BASED ON NORTH SEA CRUDE OILS. Proc. SPE Int. Symp. Oil Field Chem.; SPE 28968, Houston, Texas,1995.

- SARAF, D.N.; CHATTERJEE, T. On-Line Estimation of Product Properties for Crude Distillation Units. **Journal of Process Control**, v.14, p. 61-77, 2004.

- SMITTENBERG, J.; MULDER, D. Relations between Refraction, Density and Structure of Series Homologous Hydrocarbons. **Rec trav Chim**., v.67, p. 813-838,1948.

- SMITH, H. M. **Correlations Index To Aid In Interpretating Crude-Oil Analyses, Bureau of Mines**. United States Department of the Interior, Washington, 1940.

- SPEIGHT, J.G. **Handbook of Petroleum Analysis**. Toronto. John Wiley & Sons, Inc. Publications. 2001.

- SPEIGHT, J. G.; **The Chemistry and Technology of Petroleum**. New York. 3rd Edition, Marcel Dekker, 1999.

- SOUZA, A.V. **Avaliação de Propriedades Físico-Químicas Relacionadas à Presença de Hidrocarbonetos Aromáticos nas Frações de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade federal do Rio de Janeiro. 2005.

- TAYLOR, G.I. The Viscosity Of A Fluid Containing Small Drops Of Another Liquid. **Proc.R. Soc**.; v. 138, p.41-48, 1932.

- TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Ocurrence.** New York. Springer-Verlag. 1978.

- TWU, C. H.; BUTTS, J.W. Viscosity Blending Tested. **Hydrocarbon Processing**, 217-218, april 1981.

- TWU, C. H. An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weyghts of Petroleum and Coal-Tar Liquids. **Fluid Phase Equlibria**, v.16, p.137-150, 1984.

- VAN NES, K. VAN WESTEN, H. A. **Aspects Of The Constitution Of Mineral Oils.** New York. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951.

- WALTHER, C. The evaluation of viscosity data. **Erdol und Teer**. v. 7, p. 382-384, 1931.

- WATERMAN, H.I. **Physical Constants and Chemical Structure.** New York. Elsevier Publishing Company, 1958.

- WATSON, K.M; NELSON, E.F. Characterization of Petroleum Fractions, **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 880-887, 1933.

- WATSON, K.M; NELSON, E.F; MURPHY, G.B. Characterization of Petroleum Fractions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 1460-1464, 1935.

- WATSON, K.M.; SMITH, R.L. Boiling Points and Critical Properties of Hydrocarbon Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, n. 12, p. 1408-1414, 1937.

- WINN, W. Physical Properties by Nomogram**. Petroleum Refinining**, v. 157, n. 36, 1955.

- WRIGHT, W.A. PREDICTION OF OIL VISCOSITY ON BLENDING. American Chemical Society Division PetroChemical Preprints, 19th Meeting, 71-82, 1946.

- YANG Yang, G.-H.; Wang, R.A. The Supercritical Fluid Extractive Fractionation and the Characterization of Heavy Oil and Petroleum Residua. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 22, p. 47– 52, 1999.

- YARON I.; GAL-OR, B. On viscous flow and effective viscosity of concentrated suspensions and emulsions. **Rheologica Acta**, v.11, p. 241 – 252, 1972.

- YEN T.F, CHILINGARIAN, G.V. **Asphalts and Asphaltenes 1, Development in Petroleum Sciences**, v. 40, chapter 8. Amsterdan. Elsevier Science, 997.

- ZHAO, S.; ZHIMING, X.; CHUNMING, X.; KENG, H. C. Feedstock Characteristic Index and Critical Properties of Heavy Crudes and Petroleum Residua. **Journal of Petroleum Science Engineering**, v. 41, p. 233-242, 2004.

ANEXO ARTIGOS PUBLICADOS