

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Márcia Soares Gama

**Viscosidade de Frações Pesadas de
Petróleo**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC - Rio como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Outubro de 2006



Márcia Soares Gama

**Viscosidade de Frações Pesadas de
Petróleo**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC - Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC - Rio

Prof. Mônica Feijó Naccache

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Sergio Leal Braga

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Antonio Ignácio de Lacerda

Departamento de Engenharia Química – UFF

Prof. Elizabete Fernandes Lucas

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano –
UFRJ

Prof. Marco Antonio Gomes Teixeira

Petrobras

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico —
PUC - Rio

Rio de Janeiro, 4 de Outubro de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Márcia Soares Gama

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidade Federal Fluminense - UFF (Niterói, Brasil).

Ficha Catalográfica

Gama, Márcia Soares

Viscosidade de Frações Pesadas de Petróleo/ Márcia Soares Gama; orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes. — Rio de Janeiro : PUC - Rio, Departamento de Engenharia Mecânica, 2006.

v., 124 f: il. ; 29,7 cm

1. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui referências bibliográficas.

1-Engenharia Mecânica – Teses. 2-Processos de Destilação. 3-Modelos de viscosidade. 4-Frações Pesadas de Petróleo. I. Mendes, Paulo Roberto de Souza. II. . III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Para meus filhos.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo, e por ter me colocado diante de pessoas tão generosas.

Quando decidi retornar ao curso de Doutorado, o Paulo Roberto me ajudou com o que eu precisei na PUC. O Públio me deu as horas necessárias e a Joyce sugeriu o tema da tese.

Antes de iniciar a parte experimental, a Leni autorizou e a Mariana e a Adriana do laboratório de asfalto do Cenpes fizeram as primeiras medições de viscosidade. No começo utilizei o reômetro da da PUC, o qual o Eduardo montava e desmontava para que fosse possível usar a placa aquecedora. Quando a placa parecia irremediavelmente suja, o Sérgio do laboratório de asfalto a limpou. O reômetro do Cenpes também foi usado com a ajuda do Edimir, do Rafael e da Francileide. Mas como não estava dando muito certo, o Roberto Carlos sugeriu usar um viscosímetro. O Carlos Henrique, não só emprestou o viscosímetro, como também conseguiu o sistema de aquecimento. Algumas peças que faltavam o pessoal da oficina do Cenpes fez, e como usar o equipamento, o Paulo do laboratório de escoamento de óleos pesados do Cenpes ensinou.

Para que as amostras fossem transferidas de recipiente o Antonio ajudou, e para que fossem realizados testes na estufa a Sandra me apresentou ao Anderson. O Marco Antonio sugeriu que análises fazer para caracterizar as amostras e através da Fátima, da Bernadete, da Alessandra, do Flávio e da Lurdes os resultados foram obtidos.

Muitas dúvidas foram solucionadas pelo Moura e a Regina Odonne se mostrou uma cliente maravilhosa depois que a tese se transformou em projeto.

O Raphael e o Ricardo ajudaram muito com a simulação no CFX.

Não posso deixar de agradecer por toda a infra-estrutura fornecida pela PETROBRAS e ao apoio dos colegas de gerência.

Agradeço também aos membros da banca por lerem e contribuírem para esta tese.

Resumo

Gama, Márcia Soares; Mendes, Paulo Roberto de Souza. **Viscosidade de Frações Pesadas de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2006. 124p. Tese de Doutorado — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os processos de destilação atmosférica e a vácuo do petróleo têm como subprodutos mais pesados os resíduos atmosféricos e de vácuo, respectivamente. Modelos encontrados na literatura não descrevem bem a dependência da viscosidade com a temperatura para estas frações. Há grandes diferenças entre valores experimentais e calculados e no comportamento da curva temperatura \times viscosidade. As viscosidades dinâmicas de sete diferentes amostras de resíduos foram determinadas experimentalmente. As amostras foram caracterizadas através de ensaios de: densidade, SARA, concentração de asfaltenos e destilação simulada. Com base em suas características físicas são propostos modelos de viscosidade de frações pesadas de petróleo.

Palavras-chave

Processos de Destilação; Modelos de viscosidade; Frações Pesadas de Petróleo

Abstract

Gama, Márcia Soares; Mendes, Paulo Roberto de Souza. **Viscosity of Heavy Fractions of Oil**. Rio de Janeiro, 2006. 124p. PhD. Thesis — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Atmospheric and vacuum residua are the heaviest byproducts of the distillation processes. Literature models don't describe well the viscosity dependency on temperature of these fractions. There are large differences between experimental and calculated values and at the temperature \times viscosity curve. Dynamic viscosities of seven different samples were experimentally determined. The samples were characterized by: density, SARA, asphaltene concentration and simulated distillation. Based on their physical characteristics, viscosity models for heavy fractions of oil are proposed.

Keywords

Distillation Process; Viscosity Models; Heavy Fractions of Oil

Conteúdo

Lista de Símbolos	12
1 Introdução	15
1.1 Objetivos do trabalho	18
1.2 Justificativa para o trabalho	18
1.3 Revisão bibliográfica	19
2 Procedimento experimental	25
2.1 Medição de viscosidade dinâmica	25
2.2 Amostras	26
2.3 Determinação do limite superior de temperatura	28
2.4 Teste do reômetro com óleo padrão	29
2.5 Procedimento de medição	36
2.6 Valores experimentais da viscosidade	40
3 Caracterização das frações pesadas de petróleo	45
3.1 Determinação da densidade	45
3.2 Método SARA	47
3.3 Destilação simulada	48
3.4 Teor de asfaltenos	48
3.5 Peso Molecular	49
3.6 Resultados	49
4 Modelos de viscosidade	51
4.1 Modelos empíricos	52
4.2 Modelos baseados em equações de estado	65
4.3 Método dos estados correspondentes	67
4.4 Comparação dos métodos	72
5 Correlações entre viscosidade e temperatura	77
5.1 Ajuste das correlações aos dados experimentais	78
6 Viscosidade de frações pesadas de petróleo	82
6.1 Modelos empíricos	86
6.2 Método dos estados correspondentes	91
6.3 Comparação entre os modelos propostos	98
7 Conclusão	106
Bibliografia	109
8 Apêndice A	116
8.1 Equações de Riazi-Daubert para prop. críticas e peso molecular	116
8.2 Cálculo da massa específica (ρ)	117

8.3	Fator acêntrico (ω) segundo a definição de Kesler-Lee	118
9	Apêndice B	119
9.1	Simulação numérica	119

Lista de Figuras

1.1	Torre de destilação a vácuo	16
2.1	Reômetro	26
2.2	Oleo padrão op150 a 50°C	30
2.3	Oleo padrão 150 a 75°C	31
2.4	Oleo padrão 150 a 100°C	32
2.5	Thermosel: copo com aquecimento	33
2.6	Thermosel: cilindro suspenso	33
2.7	Thermosel: tampa de silicone	34
2.8	Variações das viscosidades do óleo padrão op150	35
2.9	Etapa 1 do resíduo 3 a 230°C	37
2.10	Etapa 2 do resíduo 3 a 230°C	39
2.11	Viscosidades dinâmicas dos resíduos 1 a 4	43
2.12	Viscosidades dinâmicas do resíduo 5	43
2.13	Viscosidades dinâmicas dos resíduos 6 e 7	44
3.1	Picnômetro	46
3.2	Tubo em U oscilatório	47
4.1	Coefficiente D da eq. (4-4) do modelo de Beggs modificado	54
4.2	E^* e F^* da eq.(4-8) do modelo de Kartoatmodjo modificado	56
4.3	Relação entre $1/I$ e $1/\mu$	64
4.4	Viscosidades do resíduo 1	73
4.5	Viscosidades do resíduo 2	73
4.6	Viscosidades do resíduo 3	74
4.7	Viscosidades do resíduo 4	74
4.8	Viscosidades do resíduo 5	75
4.9	Viscosidades do resíduo 6	75
4.10	Viscosidades do resíduo 7	76
5.1	Relação linear entre $\log T$ e $\log \log \mu$	80
6.1	Viscosidades do resíduo 1	98
6.2	Viscosidades do resíduo 2	99
6.3	Viscosidades do resíduo 3	99
6.4	Viscosidades do resíduo 4	100
6.5	Viscosidades do resíduo 5	100
6.6	Viscosidades do resíduo 6	101
6.7	Viscosidades do resíduo 7	101
9.1	Perfil de temperaturas do fluido a 100 rpm	120
9.2	Perfil detalhado de temperaturas do fluido a 100 rpm	121
9.3	Perfil de temperaturas do fluido a 150 rpm	122
9.4	Perfil detalhado de temperaturas do fluido a 150 rpm	123

Lista de Tabelas

2.1	Faixa de temperaturas de medição de viscosidade	27
2.2	Dados de viscosidade do óleo padrão op150	29
2.3	Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos de vácuo	41
2.4	Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos atmosféricos	42
3.1	Caracterização das frações de petróleo	50
4.1	Propriedades dos resíduos - T_b e $^{\circ}API$	51
4.2	Coeficiente C da eq. (4-3) do modelo de Beggs modificado	53
4.3	Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Beggs	54
4.4	Dif. rel. entre valores exper. e calc. com modelo de Kartootmodjo	57
4.5	Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo API	61
4.6	Dif. rel. entre valores exper. e calc. pela Carta ASTM	62
4.7	Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Guo <i>et al.</i>	67
4.8	Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Moharam	72
5.1	Dif. rel. (%) das correlações (5-1) a (5-8)	79
5.2	Resultados da eq. (5-9)	81
6.1	Dif. rel. entre modelos da literatura e dados de frações do BDAP	85
6.2	Coef. A e B calculados por eqs. (6-3) e (6-4) e por dados exper.	87
6.3	Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-3 e 6-4) e dados exper.	87
6.4	Coef. A e B calculados por eqs. (6-5) e (6-6) e por dados exper.	89
6.5	Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-5 e 6-6) e dados exper.	89
6.6	Coef. A e B calculados por eqs. (6-7) e (6-8) e por dados exper.	90
6.7	Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-7 e 6-8) e dados exper.	90
6.8	Dif. entre método com $C_{10}H_{22}$, $C_{20}H_{42}$ e PM e dados exper.	92
6.9	Dif. entre método com $C_{20}H_{42}$, PSU625 e w e dados exper.	92
6.10	Dif. entre método com $C_{20}H_{42}$, PSU625 e PM e dados exper.	92
6.11	Faixa de temperaturas na qual a eq. (6-10) foi empregada	95
6.12	Dif. médias entre modelo de est. corresp. e dados exper.	96
6.13	Dif. entre modelo de est. corresp. e dados do BDAP	97
6.14	Dif. entre modelos de viscosidade e dados do BDAP	103
6.15	Dif. entre modelos e dados do BDAP com $k_w < 12$ e $T_b < 750^{\circ}C$	104

Lista de Símbolos

Nomenclatura

$^{\circ}API$	grau API
ASF	concentração mássica de asfaltenos
A_1, A_2	coeficientes empíricos
B_1, B_2, B_3	coeficientes empíricos
A, B, C, D, E^*, F^*	coeficientes empíricos
b_1, b_2, b_3, b_4, b_5	coeficientes empíricos
c_1, c_2, c_3, c_4	coeficientes empíricos
d_1, d_2, d_3, d_4	coeficientes empíricos
$D60$	densidade a 60°F
E	constante do modelo de Riazi e Al-Otaibi
f	função do fator de forma θ
g	fator de correção
h	função do fator de forma ϕ
h	coeficiente de película
I	parâmetro do índice de refração
k_w	fator de caracterização de Watson
n	índice de refração
nr	variável auxiliar da eq. (8-7)
nz	variável auxiliar da eq. (8-8)
N	número de pontos
P	pressão
PM	peso molecular
Q_1, Q_2, Q_3	coeficientes do modelo de Guo
R	constante universal dos gases
s	desvio padrão experimental da média
s^2	variância experimental da média
T	temperatura
T_b	temperatura média de ebulição
V	volume do fluido ou volume específico
VL	variável auxiliar da eq. (8-6)
V_0	volume das moléculas
Z	variável da eq. (4-15)
Z	fator de compressibilidade
Z_{RA}	parâmetro de Rackett

Letras gregas

α	parâmetro de interpolação
β	variável auxiliar da equação 5-4
η	viscosidade dinâmica
θ	fator de forma
λ	condutividade térmica
μ	viscosidade dinâmica
ν	viscosidade cinemática
ξ	viscosidade crítica
ρ	massa específica
ϕ	fator de forma
ω	fator acêntrico

Subscritos

<i>calc</i>	valores calculados
<i>d</i>	propriedade do decano
<i>e</i>	propriedade do eicosano
<i>exp</i>	valores experimentais
<i>m</i>	média
<i>o</i>	propriedade do fluido de referência
<i>r</i>	propriedade reduzida
<i>x</i>	propriedade do fluido de interesse

Veja!
Não diga que a canção está perdida!
Tenha fé em Deus,
Tenha fé na vida.
Tente outra vez!

Seixas, Raul.

1

Introdução

A importância dos derivados de petróleo, uma fonte de energia não renovável, no cenário mundial faz com que haja constantes necessidades de melhora do seu aproveitamento. Durante o processo de refino o petróleo passa inicialmente pela destilação. Através desta são separadas diferentes frações de petróleo pela diferença de volatilidade. A destilação é dividida em duas etapas: a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. Na primeira etapa as frações mais leves do petróleo são separadas em uma coluna de destilação à pressão atmosférica. A fração mais pesada desta coluna, o resíduo atmosférico, é processado em uma outra coluna de destilação com uma pressão interna menor que a atmosférica (fig. 1.1). Esta segunda etapa é chamada de destilação a vácuo. Sua fração mais pesada é o resíduo de vácuo. O resíduo de vácuo pode seguir três caminhos diferentes no processo de refino nacional. Uma opção é ser encaminhado para a unidade de desasfaltação, onde, a partir da adição de solventes, é separado em óleo desasfaltado e resíduo asfáltico, sendo esta última fração mais pesada que aquela que a originou. O resíduo de vácuo pode também ser misturado com diluentes para produzir óleo combustível. A terceira opção é ser um aflente da unidade de coqueamento retardado, onde os produtos finais são coque, nafta, gasóleo leve e gasóleo pesado. A nafta e os gasóleos podem ser

reprocessados para originar derivados de maior valor comercial. Durante o processo de refino, estes resíduos possuem temperaturas na faixa de 150 °C a 400 °C. O resíduo de vácuo pode representar cerca de 15 % do volume de petróleo processado, e esta proporção pode aumentar com os petróleos nacionais mais pesados.

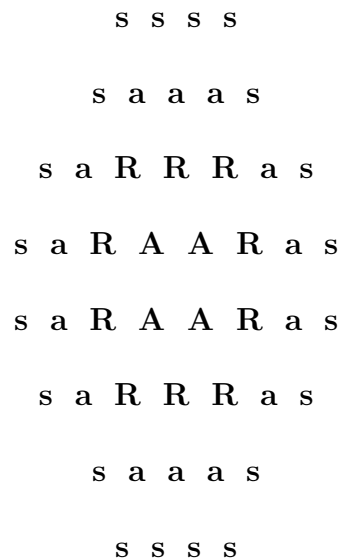


Figura 1.1: Torre de destilação a vácuo

A caracterização reológica das frações de petróleo permite conhecer o comportamento do fluido ao longo de seu escoamento, e é importante em projetos de unidades de refino.

O resíduo de vácuo é uma mistura de um grande número de moléculas, e os asfaltenos representam um grupo destas. Os asfaltenos são definidos por apresentarem solubilidade no tolueno e insolubilidade em alguns solventes

alifáticos, como por exemplo, o heptano [43]. As moléculas de asfalto se associam e ficam dispersas sob a forma de partículas coloidais. As resinas mais leves, os compostos aromáticos e os saturados formam o meio de dispersão [26], conforme o esquema a seguir [49].



s = Saturados;

a = Aromáticos;

R = Resinas;

A = Asfaltenos.

A viscosidade dos resíduos não é bem calculada pelos modelos encontrados na literatura ([8], [22], [38], [16], [33] e [30]). Muitos destes modelos são desenvolvidos para petróleos e mesmo aqueles que consideram as frações não abrangem frações tão pesadas como resíduos.

1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento reológico de frações pesadas do petróleo. As frações pesadas utilizadas neste estudo são: o resíduo atmosférico e o resíduo de vácuo. A partir deste estudo espera-se modelar a viscosidade destas frações, assim como determinar as variáveis que devem ser consideradas na construção deste modelo. Para tanto são necessárias as seguintes etapas intermediárias:

- Determinar experimentalmente a viscosidade dinâmica de um conjunto de amostras, e caracterizá-las física e quimicamente;
- Estudar a aplicabilidade de modelos encontrados na literatura;
- Propor a forma da equação que melhor representa a curva temperatura \times viscosidade;
- Construir modelos que sejam capazes de calcular a viscosidade dinâmica de uma fração pesada de petróleo em função de suas propriedades;
- Testar o modelo proposto em um banco de dados diferente do utilizado para gerá-lo.

1.2 Justificativa para o trabalho

A PETROBRAS tem descoberto alguns reservatórios gigantes de petróleo nas bacias de Campos, Santos e Espírito Santo. Alguns destes reservatórios são compostos de óleos pesados (alta viscosidade e densidade

abaixo de 20 °API). Estes óleos dão origem a uma maior quantidade de resíduos, se comparados com óleos mais leves, tornando a caracterização destes resíduos cada vez mais importante para o melhor aproveitamento das reservas nacionais.

A viscosidade de resíduos de petróleo em simuladores numéricos de unidades de refino, quando é calculada pelos modelos disponíveis, apresentam uma grande diferença dos valores reais. Alguns simuladores disponibilizam o método encontrado na carta ASTM [4]. Este é um método correlativo que necessita de duas viscosidades conhecidas. Resumindo, pode-se considerar que não há um método preditivo satisfatório para o cálculo das viscosidades de frações de petróleo.

1.3 Revisão bibliográfica

Storm *et al.* [43] classificaram resíduos de cinco petróleos como dispersões coloidais de asfaltenos. Os resíduos foram separados em : asfaltenos e óleo desasfaltado. Misturas de óleo desasfaltado e concentrações conhecidas de asfaltenos foram preparadas e tiveram medidas suas viscosidades. A partir dos resultados foi observado o comportamento Newtoniano das misturas a 93°C. Os autores sugerem que as moléculas de asfaltenos se associam e formam macromoléculas que ficam dispersas no resíduo.

Em 1995, Storm *et al.* [44] publicaram outro trabalho sobre o comportamento reológico de um resíduo de vácuo na faixa de temperaturas de 25 - 400 °C. Eles sugerem que a espessura da camada protetora em torno das partículas de asfaltenos seja dependente da temperatura, e, portanto, no

resfriamento, a partir de 65°C, tenha início uma transição da fase dispersa de líquido para sólido devido à sobreposição destas camadas. E também sugerem que acima de 150°C aconteça a floculação da fase dispersa. Foi observado pelos autores o aparecimento do comportamento não newtoniano no fluido nas temperaturas abaixo de 65°C (*shear thinning*) e acima de 150°C (*shear thickening*), que poderia estar relacionado com as mudanças estruturais do fluido.

Shenghua Li *et al.* [26] demonstraram em seu trabalho que os resíduos de vácuo dos petróleos estudados são dispersões coloidais, nas quais os asfaltenos e as resinas mais pesadas são a fase dispersa. Foi utilizada uma técnica de congelamento e posterior corte. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico.

Em um trabalho posterior Shenghua Li *et al.* [27] correlacionaram a estabilidade coloidal do resíduo de vácuo com seus constituintes SARA (Saturados + Aromáticos + Resinas + Asfaltenos). Os autores concluíram que os aromáticos contribuem muito para a estabilidade, enquanto que as resinas peptizam as moléculas de asfaltenos e os saturados tendem a desestabilizar.

Sheu [41] em seu trabalho escreveu sobre a caracterização e propriedades dos asfaltenos. A caracterização pode ser microscópica ou macroscópica. Na caracterização microscópica há a avaliação do peso molecular, mas este não é um bom parâmetro para caracterizá-lo, uma vez que há outros parâmetros mais significativos, tais como: polaridade e comprimento das cadeias alifáticas. Os asfaltenos possuem a característica de se associarem para a formação de colóides, que dificulta mais ainda a determinação

do peso molecular *verdadeiro*. Os agregados de asfaltenos podem capturar componentes mais leves em sua estrutura, que são importantes no processo de refino. Os asfaltenos podem também envenenar catalizadores e formar depósitos em vasos e tubulações, sendo este último item o mais difícil de ser controlado.

Os autores citados até este ponto estudaram os resíduos de petróleo sob diversos pontos de vista, mas nenhum deles propôs um modelo de viscosidade.

Os modelos que serão citados nas próximas referências são na sua maioria para petróleo, e alguns para frações. Monnery *et al.* [31] e Reid *et al.* [37] possuem excelentes revisões sobre cálculo de viscosidade de componentes puros ou misturas. Mehrotra *et al.* fizeram uma revisão somente sobre viscosidade de hidrocarbonetos líquidos e suas misturas [29].

Os modelos podem ser empíricos, baseados em equações de estado ou baseados na teoria dos estados correspondentes, entre outros.

Beggs e Robinson [8] e Karoatmodjo e Schmidt [22] propuseram modelos empíricos para o cálculo da viscosidade do petróleo. Ambos calculam a viscosidade em função da temperatura e o parâmetro de caracterização utilizado foi o $^{\circ}$ API.

Pedersen *et al.* [33] propuseram um modelo para o cálculo da viscosidade de petróleo baseado em estados correspondentes. De acordo com o princípio dos estados correspondentes uma propriedade adimensional de uma substância é igual a de uma substância de referência se ambas forem avaliadas nas mesmas condições reduzidas, ou seja, a viscosidade reduzida de um fluido pode ser expressa em função da viscosidade reduzida do fluido

de referência. A eq. (1-1) representa o modelo.

$$\eta_{rx}(\rho, T) = \eta_{ro}(\rho_o, T_o) \times \alpha \quad (1-1)$$

onde α é um parâmetro de interpolação e ρ e T são as condições nas quais os fluidos são avaliados.

Os autores utilizaram como fluido de referência o metano, e seu parâmetro de interpolação é função do peso molecular. Em temperaturas reduzidas abaixo de 0,476 o metano se encontra no estado sólido, o que limita a faixa de temperaturas, pois a correspondência só existe na fase líquida.

Moharam e Fahim [30] também propuseram um método de estados correspondentes para prever a viscosidade de frações pesadas de petróleo. Este modelo utiliza dois fluidos de referência: decano e eicosano. Desta forma a temperatura reduzida mínima cai para 0,4. O parâmetro de interpolação utilizado é o peso molecular.

Muitos autores utilizaram o método dos estados correspondentes para calcular a viscosidade do petróleo ou de suas frações ([7], [47], [21]), variando os fluidos de referência e/ou o parâmetro de interpolação.

Riazi e Al-Otaibi [38] propuseram um método simples de cálculo de viscosidade de sistemas líquidos de hidrocarbonetos. A viscosidade é estimada a partir do índice de refração. O método apresentou bons resultados para frações leves e médias do petróleo kuwaitiano.

Guo *et al.* [16] construíram equações análogas às equações de estado para a viscosidade e a condutividade térmica (λ) de hidrocarbonetos e flui-

dos de reservatório. Baseados na similaridade geométrica entre os diagramas $P - V - T$, $T - \mu - P$ e $T - \lambda - P$, os autores utilizaram com sucesso uma equação de estado cúbica (equação de Peng-Robinson) para estimar a viscosidade e a condutividade térmica. Foram utilizadas amostras de óleo de reservatório com e sem injeção de CO_2 .

Elsharkawy *et al.* [11] modificaram coeficientes do modelo de Guo *et al.* [16], ajustando-os aos petróleos kuwaitianos. As diferenças entre os valores calculados e os experimentais diminuíram de 46% para 23%.

Quiñones-Cisneros *et al.* [35] construíram um modelo de viscosidade para petróleo a partir do conceito de atrito da mecânica clássica e da teoria de Van der Waals. O modelo considera a presença de gás no óleo, e em trabalho recente [36] discute sua aplicabilidade aos petróleos pesados, mostrando que ainda deve ser aperfeiçoado.

A carta ASTM [4] é largamente conhecida para o cálculo da viscosidade cinemática de produtos de petróleo líquidos, com base em dois pontos (temperatura \times viscosidade cinemática). É o método mais preciso para cálculos de viscosidade de frações pesadas em simulações numéricas e será detalhado em um capítulo posterior.

Gray *et al.* [15] mediram a viscosidade do resíduo de vácuo em condições de processo. Foi construído um aparato experimental que media a viscosidade nas temperaturas de 400°C até 530°C [14]. Nesta faixa de temperaturas o resíduo de vácuo encontra-se na fase de formação de coque, portanto havia um aumento de viscosidade com o tempo de reação devido, entre outros fatores, à evaporação dos componentes mais leves.

Em sua dissertação de mestrado [34], Pereira fez uma detalhada

revisão sobre métodos para estimar viscosidade de líquidos, hidrocarbonetos e frações de petróleo. A autora estimou a viscosidade de amostras de querosene utilizando os seguintes modelos:

- empíricos - Twu [48], API [3], Amin e Maddox [2], Allan e Teja [1] e regras de mistura
- semi-empírico - Ozdogan [32]

Os resultados apresentados foram bons, com desvios menores que 7,6% para este tipo de amostra, cuja temperatura média de ebulição está em torno de 200°C.

2

Procedimento experimental

2.1

Medição de viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica foi medida em um reômetro modelo DV-III da marca Brookfield, com geometria de cilindro-copo. O aquecimento do fluido dentro do copo se dá por uma resistência elétrica ao redor do cilindro, cujo controle é feito por um controlador de temperatura.

A figura 2.1 mostra o equipamento utilizado.

A viscosidade de cada amostra é determinada em 21 diferentes temperaturas com 5 °C de diferença entre os pontos.



Figura 2.1: Reômetro

2.2 Amostras

São sete amostras diferentes, onde cinco são de resíduo de vácuo (RV) e duas de resíduo atmosférico (RAT). Todas foram obtidas diretamente da refinaria, após a saída da torre de destilação, sem aditivos. Foram transferidas para frascos de vidro de 1 L, de onde uma parte foi subdividida em frascos de 50 mL. Os frascos menores são mais fáceis de serem manuseados.

Os petróleos que deram origem aos resíduos são misturas de petróleos e cada amostra vem de uma mistura diferente, que depende da refinaria onde foi recolhida. As sete amostras possuem, não só origens diferentes, como também características diferentes.

Os resíduos atmosféricos estudados escoam a temperatura ambiente, e por isso podem ser entornados diretamente no copo do reômetro. No

entanto, os resíduos de vácuo necessitam ser aquecidos para escoar. Este pré-aquecimento consiste em manter o frasco de 50 mL durante aproximadamente 10 minutos a 110 °C dentro de uma estufa.

As amostras e suas respectivas temperaturas de medição estão na tabela (2.1).

O limite de temperatura superior foi determinado em função da maior temperatura na qual não há perda de componentes leves. Nos resíduos de vácuo (1 a 4) o limite inferior de 160°C representa a menor temperatura de trabalho, e nos resíduos atmosféricos (6 e 7) a temperatura de 60 °C foi estabelecida para manter o mesmo número de pontos.

O resíduo de vácuo 5 apresentou perda de componentes leves em temperaturas acima de 240 °C, por isso seu limite superior foi reduzido. O limite inferior foi também modificado para manter 21 pontos de medição.

Tabela 2.1: Faixa de temperaturas de medição de viscosidade

resíduo	faixa de temperaturas (°C)
1 (vácuo)	160 - 260
2 (vácuo)	160 - 260
3 (vácuo)	160 - 260
4 (vácuo)	160 - 260
5 (vácuo)	140 - 240
6 (atmosférico)	60 - 160
7 (atmosférico)	60 - 160

A temperatura de trabalho dos resíduos atmosféricos nas unidades de destilação é superior às de medição, mas o limite de 160 °C é necessário para evitar a perda de componentes leves.

2.3

Determinação do limite superior de temperatura

A perda de componentes leves de uma amostra leva à sua descaracterização. Sua composição e, conseqüentemente, suas propriedades se modificam. Portanto é necessário garantir que não haja modificação na composição da amostra durante toda a etapa experimental.

Além da perda dos componentes mais leves, havia uma limitação física de temperatura no caso do resíduo de vácuo. Em temperaturas mais altas ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), o resíduo adere à superfície de metal e não se conseguia retirá-lo com os procedimentos normais de limpeza do equipamento. A película depositada sobre a geometria também poderia interferir nas medições.

Para determinar o limite superior de temperatura foram realizados testes em uma estufa com o seguinte procedimento:

- era depositada uma pequena quantidade de amostra sobre uma placa de aço;
- a placa com a amostra ficava em uma estufa durante duas horas a temperatura constante;
- após este período a placa era retirada da estufa e limpa com querosene.

A maior temperatura na qual era possível retirar o resíduo da placa era inicialmente escolhida como o limite superior.

No caso do resíduo atmosférico, antes de atingir temperaturas mais altas já era visível a vaporização. Portanto, para confirmar se havia ou não perda de componentes leves duas amostras de menor densidade de cada grupo (resíduos 1 e 7) foram pesadas em balança de precisão antes e depois da permanência na estufa a 260°C e 160°C, respectivamente. Foi verificado que a diferença entre os pesos não foi significativa ($< 0,4\%$).

2.4 Teste do reômetro com óleo padrão

Os primeiros ensaios no reômetro com resíduos a temperatura constante mostravam uma pequena variação de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento ($\sim 2\%$). Esta variação não era compatível com o comportamento de um fluido Newtoniano, mas era muito pequena para sugerir tixotropia ou alguma não-linearidade no gráfico tensão de cisalhamento \times viscosidade. Portanto era necessário investigar se sua origem era devida ao fluido ou ao equipamento.

Com este fim, foram feitos testes com óleo padrão fornecido pelo IPT. Os dados de viscosidade do rótulo estão na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Dados de viscosidade do óleo padrão op150

temperatura (°C)	viscosidade (mPa.s)
20	398,8
25	282,4
37,8	129,6
40	114,9
50	68,52
98,9	11,72
100	11,52

Foi medida a viscosidade do óleo padrão OP150 em 3 diferentes temperaturas: 50, 75 e 100°C. Em cada temperatura a amostra foi cisalhada em aproximadamente 8 taxas diferentes com 15 minutos de duração cada. As taxas de cisalhamento são escolhidas em função da capacidade do reômetro, ou seja, há uma limitação nos valores mínimo e máximo de torque que é refletida na taxa de cisalhamento. Antes de iniciar as medições, a amostra era mantida por 60 minutos na temperatura de medição. As figuras 2.2 a 2.4 mostram os resultados obtidos.

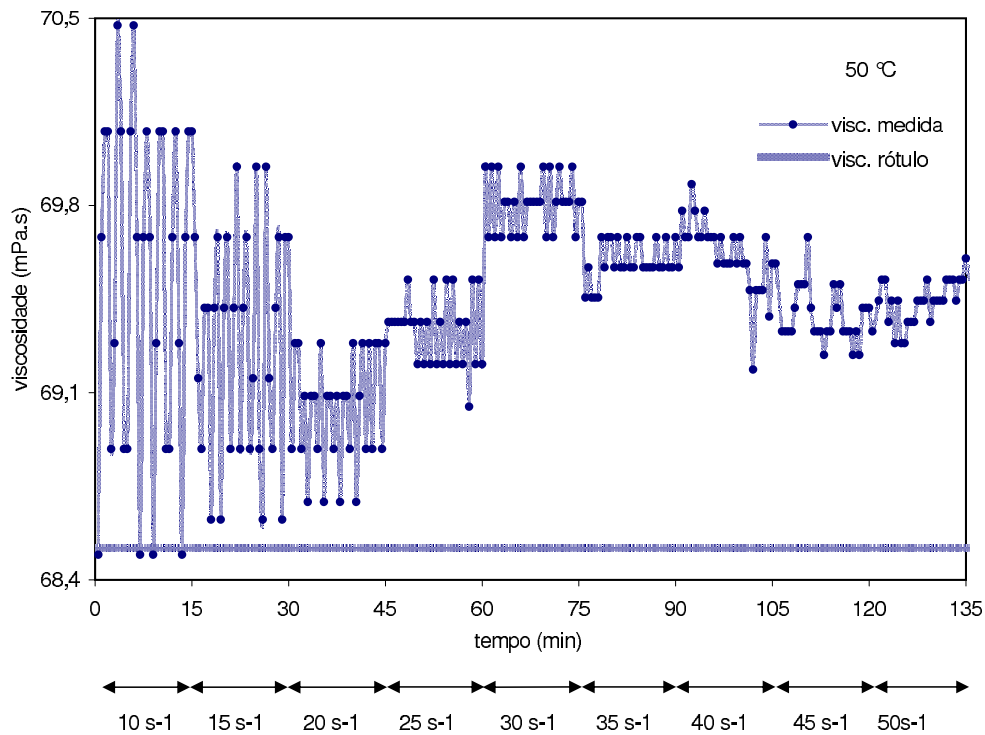


Figura 2.2: Oleo padrão op150 a 50°C

Na figura 2.2 estão os resultados obtidos com a temperatura de 50°C. Nesta temperatura pode-se observar que há inicialmente uma queda da viscosidade e posteriormente um aumento, enquanto que a viscosidade deveria ser constante, uma vez que o fluido é Newtoniano. O controle do equipamento sobre a temperatura permite uma variação de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ em

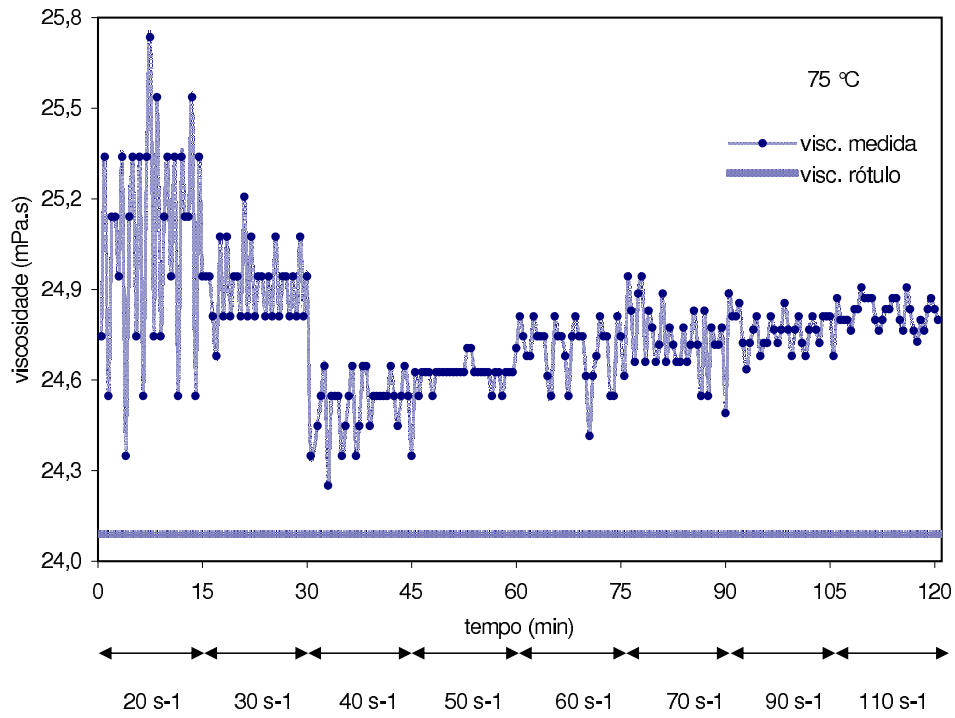


Figura 2.3: Oleo padrão 150 a 75°C

torno do ponto pré-definido, e conseqüentemente no fluido aquecido.

O resultado do ensaio realizado na temperatura de 75°C encontra-se na figura 2.3. A mesma tendência de diminuição e posterior aumento pode ser observada.

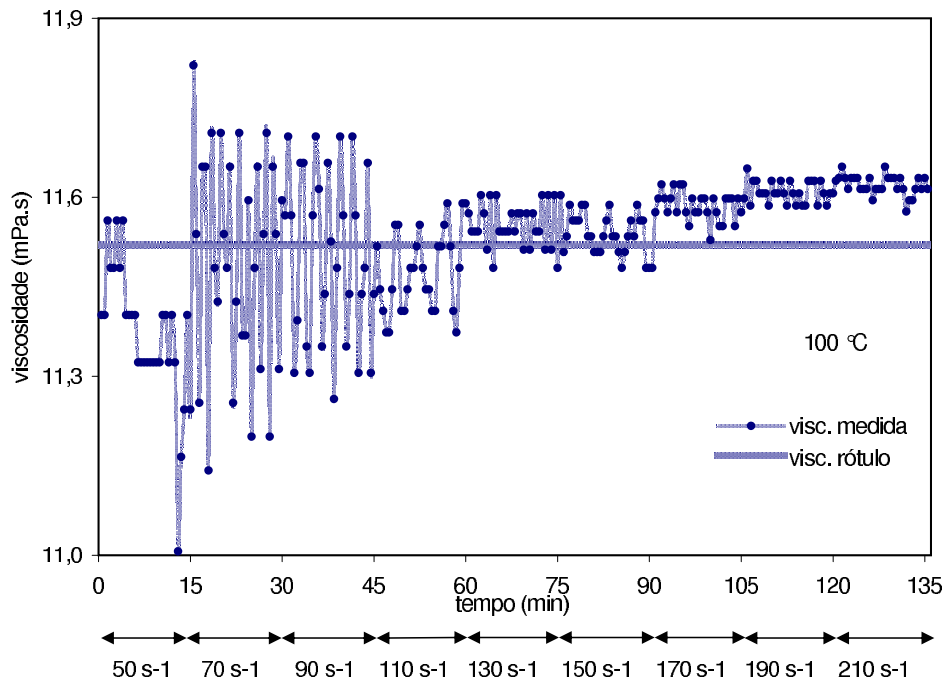


Figura 2.4: Oleo padrão 150 a 100°C

A figura 2.4 corresponde ao ensaio a 100°C, apresentando a mesma tendência dos gráficos das figuras 2.2 e 2.3. A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento observada pode ser explicada pela transferência de calor que ocorre no equipamento. Para compreender a transferência de calor é necessária uma descrição do equipamento.

O sistema de aquecimento do reômetro, visto na figura 2.5 é feito através de uma resistência elétrica que aquece o compartimento ao redor do copo. Um sensor de temperatura (PT-100) está localizado na parede deste compartimento. O cilindro fica totalmente imerso na amostra sendo suspenso por uma haste (fig.2.6). A abertura do compartimento tem uma tampa de silicone com um orifício para a passagem da haste (fig.2.7). O copo, o cilindro e a haste são de aço inoxidável.



Figura 2.5: Thermosel: copo com aquecimento



Figura 2.6: Thermosel: cilindro suspenso



Figura 2.7: Thermosel: tampa de silicone

A perda de calor para o ambiente faz com que a temperatura ao redor do cilindro não seja exatamente igual a que está sendo medida pelo sensor. Quando o cilindro começa a girar, há uma tendência à homogeneização da temperatura dentro do copo, refletindo na diminuição da viscosidade. No entanto, quanto maior for a velocidade de rotação, maior será a perda de calor para o ambiente, acarretando um aumento da viscosidade. Este comportamento depende das propriedades da amostra, como a viscosidade e a condutividade térmica. Dados de simulação numérica apresentados no Apêndice B mostram a mesma tendência.

Por ser a perda de calor muito pequena, a variação na viscosidade também é muito pequena. De acordo com os dados de viscosidade deste óleo, tem-se que o aumento de $0,5^{\circ}\text{C}$ na temperatura de 100°C causa diminuição na viscosidade correspondente a $\sim 1,3\%$.

A figura 2.8 reúne os dados dos gráficos apresentados nas figuras

2.2, 2.3 e 2.4, da seguinte forma: o eixo das abscissas representa o tempo decorrido e o eixo das ordenadas representa a diferença percentual relativa entre a viscosidade naquele ponto e a menor viscosidade medida naquela temperatura.

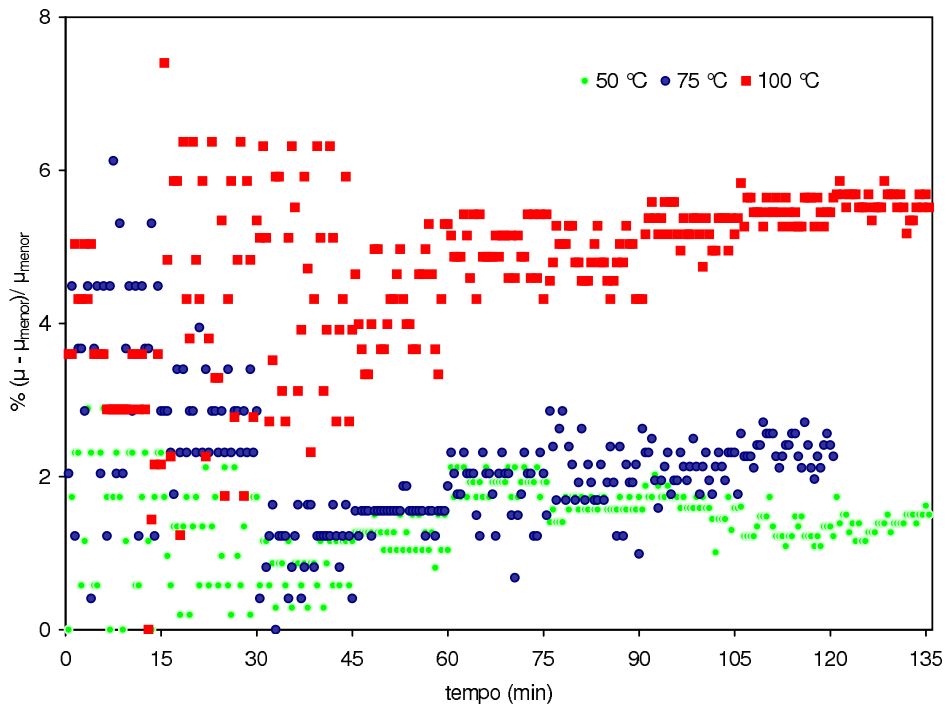


Figura 2.8: Variações das viscosidades do óleo padrão op150

O aumento de viscosidade é tanto maior quanto maior for a diferença entre a temperatura de medição e a temperatura ambiente, pois a perda de calor é mais intensa.

Com base nos resultados expostos acima, espera-se também uma pequena variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento nos resíduos, uma vez que as temperaturas de medição estão bem acima da temperatura ambiente. E, de acordo com os testes com o óleo padrão, essas pequenas variações não caracterizam um comportamento de fluido não newtoniano, nem tixotropia. Portanto é necessário estabelecer em qual taxa será medida

a viscosidade, uma vez que a perda de calor pode influenciar. Um procedimento semelhante ao desenvolvido para o óleo padrão deve ser adotado para evitar erros na medição.

2.5 Procedimento de medição

Os ensaios são compostos de duas etapas: a primeira estabelece qual a taxa de cisalhamento mais adequada; e a segunda mede efetivamente a viscosidade. Todas as amostras têm as duas etapas. Segue a descrição destas para os dois tipos de resíduo.

2.5.1 Etapa 1 - Determinação da taxa de cisalhamento

1. a amostra é mantida por 15 minutos na temperatura de 60°C (RAT) ou 160°C (RV) ou 140°C (RV 5);
2. a amostra é submetida ao cisalhamento com taxas crescentes, de duração de 3 minutos cada. As taxas cobrem a faixa de torque permitida pelo equipamento. Durante estes 3 minutos os dados (viscosidade, temperatura e torque) são registrados a cada 30 segundos, perfazendo um total de 6 pontos por taxa de cisalhamento;
3. a temperatura é aumentada 10°C;
4. após permanecer 15 minutos na temperatura aumentada a amostra é novamente cisalhada (repetindo o passo 2);
5. os passos 2 a 4 repetem-se até que seja atingida temperatura máxima:

- 160°C (RAT)
- 260°C (RV)
- 240°C (RV 5)

A figura 2.9 mostra o gráfico da etapa 1 do resíduo 3 a 230°C, por exemplo.

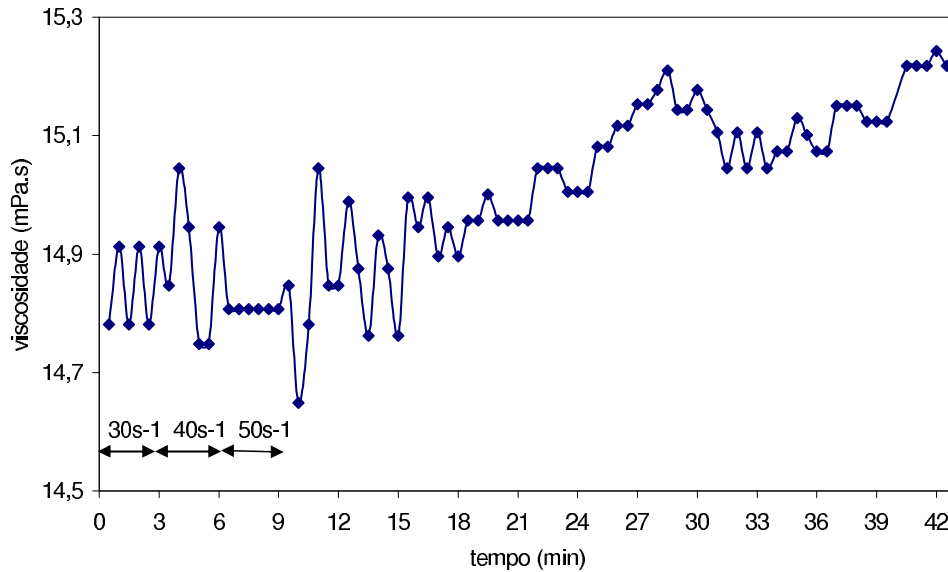


Figura 2.9: Etapa 1 do resíduo 3 a 230°C

As taxas estão compreendidas entre 30 s^{-1} e 160 s^{-1} com intervalo de 10 s^{-1} . A taxa escolhida para medição foi de 50 s^{-1} , que corresponde ao intervalo de seis a nove minutos. Esta taxa foi escolhida por ser a maior taxa na qual a perda de calor para o ambiente não interfere no resultado. As taxas maiores são preferidas porque possuem valores de torque maiores e estes sofrem menos influência da imprecisão do equipamento. Cada amostra leva dois dias para completar esta etapa, ou seja, no primeiro dia são analisados seis pontos de temperatura (160°C a 210°C , por exemplo), e no segundo dia são analisados os cinco pontos restantes (220°C a 260°C). Cabe ressaltar

que a amostra é colocada no copo somente uma vez por dia, no início das medições, e ao final ela é descartada.

2.5.2

Etapa 2 - Medição da viscosidade

A etapa 2 consiste em determinar a viscosidade na taxa escolhida. As temperaturas nesta etapa diferem de 5°C, enquanto que na etapa 1 a diferença é de 10°C. A escolha da taxa de cisalhamento nas temperaturas intermediárias (165°C, por exemplo) é determinada por interpolação linear. Após a escolha das taxas tem início a etapa 2, que segue os passos:

1. a amostra é mantida por 15 minutos na temperatura máxima de medição:
 - 160°C (RAT)
 - 260°C (RV)
 - 240°C (RV 5)
2. a amostra é submetida ao cisalhamento com taxas constantes e duração de cinco minutos. Neste intervalo de tempo os dados são registrados a cada 30 segundos, perfazendo um total de dez pontos;
3. a temperatura é diminuída 5°C;
4. após 12 minutos a amostra é novamente cisalhada (repetindo o passo 2);
5. os passos 2 a 4 se repetem até que seja atingida a temperatura mínima:
 - 60°C (RAT)

- 160°C (RV)
- 140°C (RV 5)

O intervalo entre as medições (30s) foi escolhido de forma a não ser tão pequeno que aumente desnecessariamente o número de pontos, e a não ser tão grande de forma que variações ocorridas entre os pontos de medição e não fossem captadas. O número de pontos igual a dez foi calculado para que todas as temperaturas de uma mesma amostra fossem avaliadas em um só dia. De acordo com Kimothi [24], geralmente o número de medições varia entre três e dez.

O gráfico mostrado na figura 2.10 é um exemplo do resultado obtido para a amostra do resíduo 3 a 230°C. O valor da viscosidade a ser considerado é a média aritmética dos dez pontos que está representada pela linha tracejada.

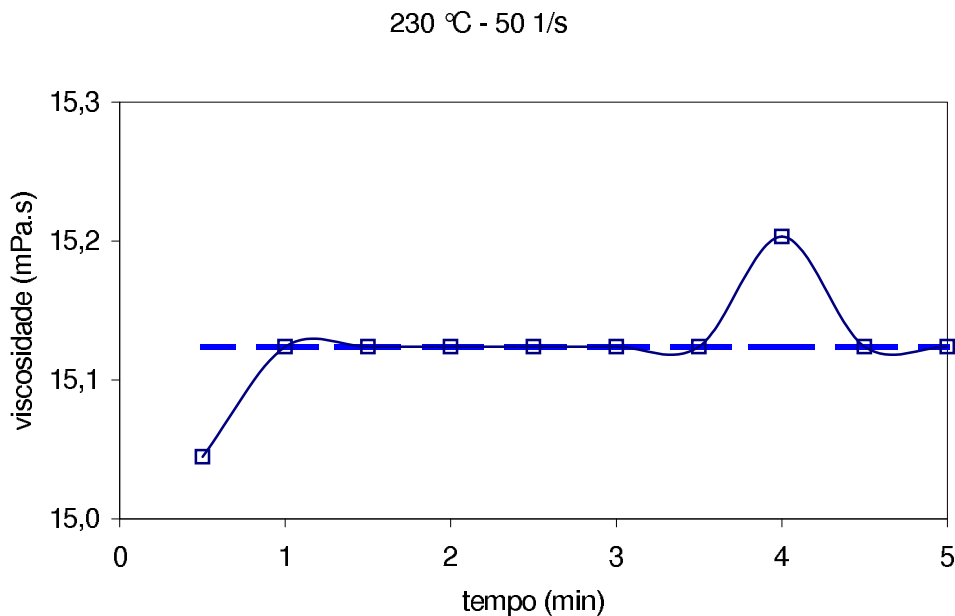


Figura 2.10: Etapa 2 do resíduo 3 a 230°C

Dependendo da história de movimentação do fluido, o escoamento ao redor do cilindro pode não estar em regime permanente, e o primeiro ponto de medição realizado aos 30 segundos pode não ser representativo, sendo, portanto, descartado.

Na etapa 2 a viscosidade é medida em condições constantes (rotação e temperatura) durante 5 minutos. No entanto há variações nos dez valores obtidos. O valor considerado é a média aritmética destes pontos ($\bar{\mu}$), mas, há uma variação em torno desta média. Esta variação da viscosidade pode ser representada pelo desvio padrão experimental da média ($s(\bar{\mu})$) [10]. O desvio padrão experimental da média é a raiz quadrada positiva da variância experimental da média ($s^2(\bar{\mu})$).

$$s^2(\bar{\mu}) = \frac{s^2(\mu_k)}{N} \quad (2-1)$$

onde N é o número de pontos e $s^2(\mu_k)$ é dado pela eq. (2-2).

$$s^2(\mu_k) = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (\mu_k - \bar{\mu})^2 \quad (2-2)$$

2.6 Valores experimentais da viscosidade

As tabelas (2.3) e (2.4) mostram os resultados das medições obtidos seguindo o procedimento descrito em seção anterior, assim como o desvio padrão. Os gráficos mostrados nas figuras 2.11 a 2.13 mostram os mesmos valores experimentais descritos nas tabelas.

Tabela 2.3: Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos de vácuo

(°C)	resíduo 1	resíduo 2	resíduo 3	resíduo 4	resíduo 5
140					932,1171 ±0, 8358
145					718,9826 ±0, 2639
150					541,9292 ±0, 7668
155					431,4984 ±0, 5444
160	18,1047 ±0, 0197	157,9094 ±0, 0818	114,3800 ±0, 0770	162,7213 ±0, 3779	338,3494 ±0, 3134
165	16,3061 ±0, 0224	129,6623 ±0, 0714	94,4061 ±0, 0858	132,6317 ±0, 2951	269,2226 ±0, 3009
170	14,7337 ±0, 0307	106,8092 ±0, 0746	78,7278 ±0, 0784	115,4490 ±0, 3879	216,9617 ±0, 3390
175	13,3367 ±0, 0324	89,6309 ±0, 0859	65,8803 ±0, 0770	98,2436 ±0, 3271	177,9100 ±0, 2842
180	12,1999 ±0, 0378	74,9424 ±0, 0233	56,0458 ±0, 0600	82,4272 ±0, 1455	145,9279 ±0, 2257
185	11,0015 ±0, 0129	63,5840 ±0, 0636	47,4624 ±0, 0412	71,0785 ±0, 1030	122,9035 ±0, 1748
190	10,0475 ±0, 0513	53,7812 ±0, 0259	41,1594 ±0, 0686	61,5094 ±0, 0259	102,8325 ±0, 2556
195	9,3214 ±0, 0340	46,0212 ±0, 0538	35,5796 ±0, 0352	53,4328 ±0, 0588	87,4379 ±0, 1106
200	8,5161 ±0, 0423	40,0825 ±0, 0438	31,1322 ±0, 0605	46,7339 ±0, 0866	74,3529 ±0, 1036
205	7,8787 ±0, 0270	34,9989 ±0, 0668	27,3479 ±0, 0363	40,3675 ±0, 0686	63,4257 ±0, 1009
210	7,2650 ±0, 0406	31,0081 ±0, 0616	24,1192 ±0, 0211	36,1867 ±0, 1277	54,6522 ±0, 0799
215	6,7187 ±0, 0438	27,5532 ±0, 0414	21,2290 ±0, 0079	31,7932 ±0, 0759	47,9298 ±0, 0482
220	6,2594 ±0, 0315	24,0816 ±0, 0419	18,8377 ±0, 0079	28,8028 ±0, 0295	41,9967 ±0, 0512
225	5,8318 ±0, 0369	21,5180 ±0, 0302	17,0164 ±0, 0142	25,9369 ±0, 0342	36,9191 ±0, 0590
230	5,4636 ±0, 0359	19,2613 ±0, 0302	15,1240 ±0, 0118	23,0740 ±0, 0211	32,4750 ±0, 0730
235	4,9885 ±0, 0145	17,2619 ±0, 0411	13,6274 ±0, 0185	20,8093 ±0, 0498	28,9117 ±0, 0730
240	4,7827 ±0, 0368	15,3219 ±0, 0132	12,2971 ±0, 0121	18,9723 ±0, 0175	25,8830 ±0, 0993
245	4,5530 ±0, 0197	14,3084 ±0, 0542	11,1965 ±0, 0129	17,2936 ±0, 0395	
250	4,2759 ±0, 0210	13,0177 ±0, 0211	10,5789 ±0, 0129	16,0662 ±0, 0249	
255	4,0410 ±0, 0150	11,6311 ±0, 0278	9,7323 ±0, 0336	14,4041 ±0, 0508	
260	3,8255 ±0, 0055	11,0619 ±0, 0689	8,8274 ±0, 0437	12,9772 ±0, 0190	

Tabela 2.4: Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos atmosféricos

Temperatura (°C)	resíduo 6	resíduo 7
60	365,0341 ± 0,3339	73,6601 ± 0,1233
65	265,5009 ± 0,2903	59,8228 ± 0,0770
70	198,2745 ± 0,3580	48,6976 ± 0,0660
75	153,2589 ± 0,2320	40,9377 ± 0,0264
80	119,3612 ± 0,0855	34,3127 ± 0,0652
85	93,8320 ± 0,0660	29,0107 ± 0,0311
90	74,0520 ± 0,0422	24,5072 ± 0,0213
95	60,0050 ± 0,0438	21,1181 ± 0,0410
100	48,6844 ± 0,0415	18,6318 ± 0,0206
105	40,4085 ± 0,0314	16,2109 ± 0,0399
110	33,9003 ± 0,0165	14,2991 ± 0,0406
115	28,4762 ± 0,0297	12,6693 ± 0,0278
120	24,2696 ± 0,0438	11,3496 ± 0,0241
125	20,7658 ± 0,0198	10,0908 ± 0,0352
130	17,9944 ± 0,0323	9,0608 ± 0,0428
135	15,6519 ± 0,0381	8,1445 ± 0,0578
140	13,7620 ± 0,0158	7,3753 ± 0,0726
145	12,1078 ± 0,0318	6,7771 ± 0,0335
150	10,8283 ± 0,0208	6,2000 ± 0,0222
155	9,6010 ± 0,0177	5,6796 ± 0,0273
160	8,6148 ± 0,0223	5,2822 ± 0,0104

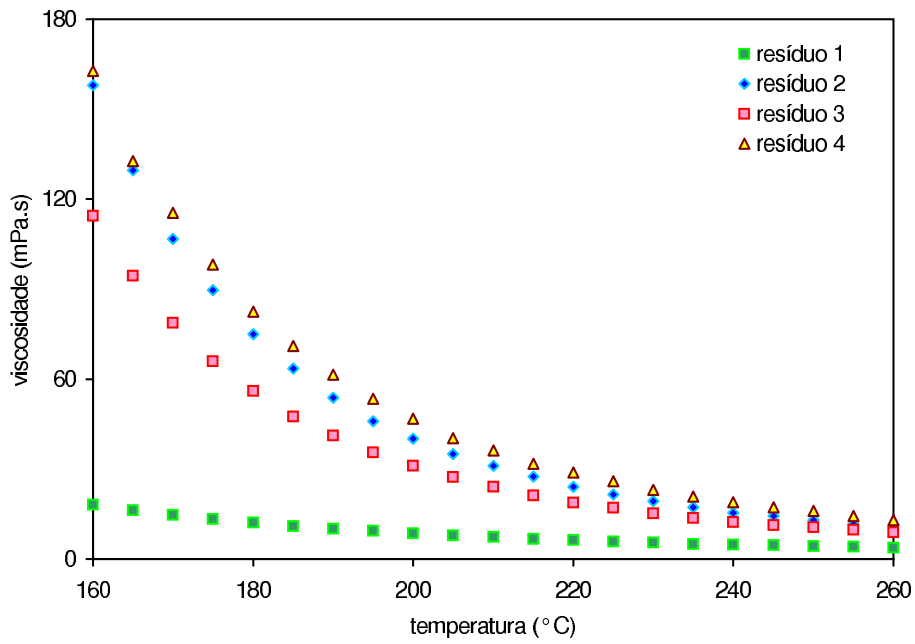


Figura 2.11: Viscosidades dinâmicas dos resíduos 1 a 4

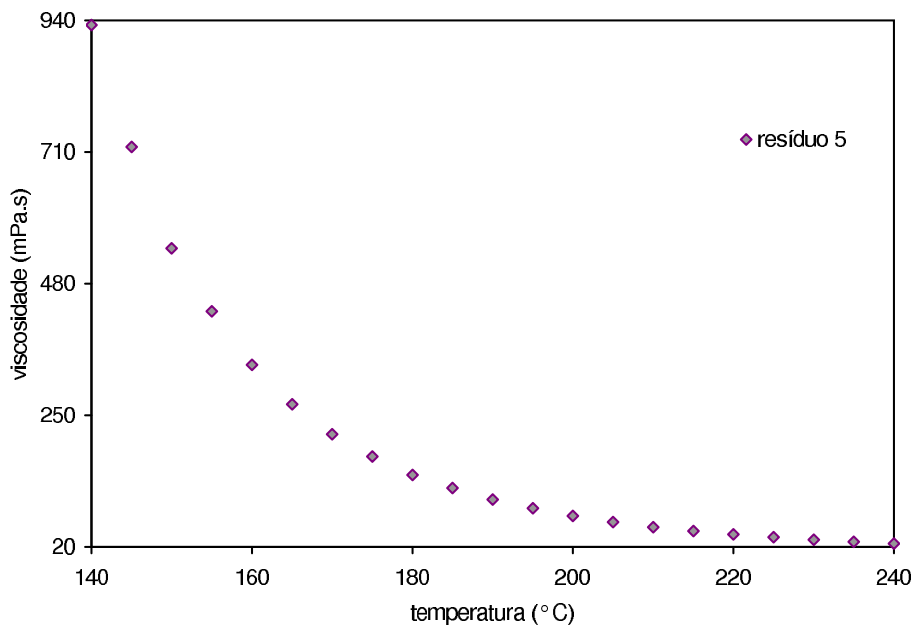


Figura 2.12: Viscosidades dinâmicas do resíduo 5

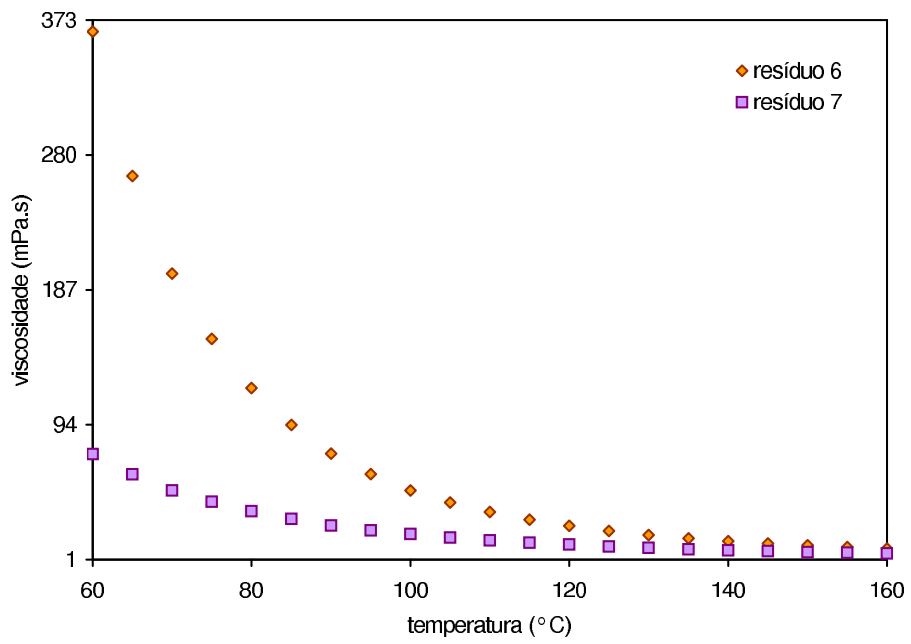


Figura 2.13: Viscosidades dinâmicas dos resíduos 6 e 7

3

Caracterização das frações pesadas de petróleo

As frações de petróleo estudadas foram caracterizadas através dos seguintes ensaios: determinação da densidade, método SARA, destilação simulada e determinação do teor de asfaltenos. Todos estes ensaios foram realizados em laboratórios do Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CEN-PES).

3.1

Determinação da densidade

A densidade de um fluido pode ser expressa como a relação entre as massas específicas do fluido e da água, ambas a 60°F. A partir desta densidade pode-se calcular o °API da amostra pela eq. (3-1).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{D_{60}} - 131,5 \quad (3-1)$$

3.1.1

Densidade dos resíduos de vácuo

A densidade dos resíduos de vácuo foi determinada através do método do picnômetro. Este método foi desenvolvido para materiais betuminosos semi-sólidos de acordo com a norma ASTM D-70 [5].

O método consiste em colocar a amostra em um picnômetro calibrado (fig. 3.1). O picnômetro e a amostra são pesados, e então o volume remanescente é preenchido com água. O picnômetro cheio é levado à temperatura de teste, e pesado. A densidade da amostra é calculada pela sua própria massa e a massa de água deslocada pela amostra no picnômetro cheio.

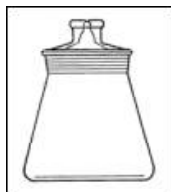


Figura 3.1: Picnômetro

3.1.2 Densidade dos resíduos atmosféricos

Os resíduos atmosféricos, por escoarem à temperatura ambiente, tiveram suas densidades determinadas pelo método do tubo oscilatório em U, segundo a norma ISO 12185 [20]. O princípio deste densímetro é baseado no princípio do tubo em U (fig. 3.2), cuja frequência de oscilação é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa. O volume do tubo é conhecido, e a densidade da amostra nele contida é calculada por sua frequência de oscilação.

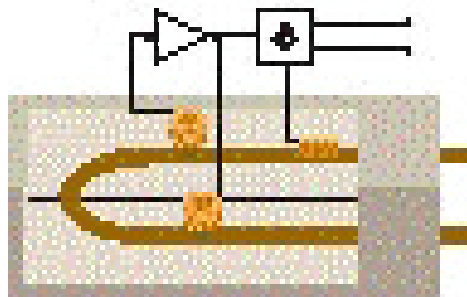


Figura 3.2: Tubo em U oscilatório

3.2 Método SARA

A análise SARA divide a amostra em 4 famílias de compostos:

- Saturados - alcanos lineares, ramificados ou cíclicos;
- Aromáticos - hidrocarbonetos aromáticos + tiofenos + benzo-homólogos;
- Resinas - compostos polares com heteroátomos, porém com estrutura mais simples que os asfaltenos;
- Asfaltenos - possuem estrutura complexa, mais polares que as resinas, alto peso molecular, são ricos em heteroátomos e possuem alta aromaticidade.

O método empregado pelo laboratório segue o padrão CENPES-PE-3E-00096-0.

Os dados obtidos da análise SARA são somente informativos, não sendo usados na elaboração de modelos de viscosidades. Não houve tempo

para realizar o estudo de possíveis correlações entre estes valores e as viscosidades até o final deste trabalho.

3.3

Destilação simulada

Este método determina, por cromatografia gasosa, a curva de destilação da amostra até 750°C. São expressas as porcentagens mássicas evaporadas até 750°C, segundo padrão CENPES-PE-00408-0. Através da curva de destilação simulada é possível estimar a temperatura média de ebulição da amostra (T_b).

Riazi [39] aconselha calcular T_b através de pontos da curva ASTM-86. No entanto, para obter esta curva com os dados da destilação simulada seria necessário fazer conversões que estão limitadas a 750°F, valor que está muito abaixo dos obtidos experimentalmente. Como as extrapolações não são recomendadas, foi considerada neste trabalho como temperatura média de ebulição aquela correspondente a 50% de fração mássica vaporizada da destilação simulada.

3.4

Teor de asfaltenos

A determinação do teor de asfaltenos das amostras foi realizada segundo método ASTM D6560 [6], também conhecido como IP143. O método utiliza o fato de os asfaltenos serem compostos insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno. De acordo com este método, a amostra é misturada com n-heptano e aquecida sob refluxo. Os asfaltenos precipitados,

graxas e substâncias inorgânicas são coletadas em um papel de filtro. As graxas são removidas através da lavagem com n-heptano a quente. Os asfaltenos são separados do material inorgânico por dissolução em tolueno quente. O tolueno é evaporado e os asfaltenos pesados. O teor de asfaltenos é expresso em porcentagem mássica.

3.5

Peso Molecular

O peso molecular não foi diretamente medido, sendo calculado através do método de Riazi-Daubert descrito no Apêndice A.

3.6

Resultados

A tabela (3.1) mostra os resultados obtidos nos ensaios acima.

Tabela 3.1: Caracterização das frações de petróleo

resíduo	densidade relativa a 60/60(°F)	Saturados % peso	Aromáticos % peso	Resinas % peso	Asfaltenos % peso	T_b (°C)	teor de asfaltenos (%m/m)
1	0,9503	37	35	20	8,2	642,8	< 0,50
2	1,0114	14	35	37	14	628,6	8,49
3	1,0071	14	40	33	12	630,8	5,17
4	0,9986	27	39	24	9,5	667,2	5,87
5	1,0328	9,4	38	31	21	661,9	12,68
6	0,9580	62	30	7,0	1,3	516,5	1,31
7	0,8939	12	34	24	30	545,3	< 0,50

4 Modelos de viscosidade

Há diversos modelos de viscosidade de petróleo e hidrocarbonetos líquidos na literatura ([8], [22], [38], [16], [33], [30], [11] e [35]). Estes modelos podem ser divididos em grupos: empíricos, baseados em equações de estado e baseados na teoria dos estados correspondentes. Procurou-se abranger neste capítulo todos os tipos. As características do fluido utilizadas são a temperatura de ebulição média e uma densidade. A tabela (4.1) mostra estas propriedades para os resíduos estudados.

Tabela 4.1: Propriedades dos resíduos - T_b e $^{\circ}API$

resíduo	$T_b(^{\circ} C)$	$^{\circ}API$
1	642,8	17,4
2	628,6	8,4
3	630,8	9,0
4	667,2	10,2
5	661,9	5,5
6	516,5	16,2
7	545,3	26,8

As viscosidades dinâmicas dos sete resíduos descritos na tabela (4.1) serão calculadas pelos três tipos de modelos e comparadas com os valores experimentais das tabelas (2.4) e (2.3).

A diferença média percentual (*dif*) entre os valores calculados (μ_{calc}) e experimentais (μ_{exp}) é expressa como:

$$dif = \frac{100}{N} \sum_1^N \frac{|\mu_{exp} - \mu_{calc}|}{\mu_{exp}} \quad (4-1)$$

onde N é o número de pontos.

4.1 Modelos empíricos

Resumidamente, pode-se dizer que os modelos empíricos são equações, cujos coeficientes são ajustados para um determinado banco de dados. Portanto, o sucesso deste modelo depende da semelhança entre o fluido de interesse e o banco de dados utilizado. Os modelos empíricos estudados objetivam determinar a viscosidade de petróleo livre de gás.

4.1.1 Modelo de Beggs

A equação prevista por Beggs e Robinson [8] foi desenvolvida com base na relação entre $\log(T)$ vs. $\log \log (\mu + 1)$, com a temperatura em Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) e a viscosidade em centiPoise (cP).

$$\log \log (\mu + 1) = 3,00325 - 0,02023 (^{\circ}\text{API}) - 1,163 \log (T) \quad (4-2)$$

As viscosidades calculadas com a eq. (4-2) apresentaram valores sempre muito abaixo dos experimentais. Com o insucesso deste modelo tentou-se obter novos coeficientes para esta equação a fim de melhorar o ajuste das curvas. A eq. (4-2) em sua forma literal é:

$$\log \log (\mu + 1) = A + B ({}^{\circ}API) + C \log (T) \quad (4-3)$$

Para cada amostra o ${}^{\circ}API$ é constante, e somando-se as parcelas constantes a equação ficou da seguinte forma:

$$\log \log (\mu + 1) = D + C \log (T) \quad (4-4)$$

O coeficiente D é dependente da amostra, mas o coeficiente C deve ser o mesmo para todas. Para cada amostra foi feito um ajuste linear aos pontos experimentais e foram obtidos $C_{i,(i=1,7)}$, conforme mostra a tabela (4.2). Os valores de $C_{i,(i=1,7)}$ são diferentes para cada amostra, o que sugere que a eq. (4-4) não é adequada para representar os dados experimentais.

Tabela 4.2: Coeficiente C da eq. (4-3) do modelo de Beggs modificado

resíduo	C
1	-1,0459
2	-1,6157
3	-1,6489
4	-1,4668
5	-1,4966
6	-1,1709
7	-1,0459

A média destes coeficientes, $C_m (= \sum C_i/7)$ foi substituída na eq. (4-4) e o coeficiente D foi calculado para cada ponto experimental de

cada amostra: $D = \log \log(\mu + 1) - C_m \log(T)$. Então, novamente, foram consideradas as sete médias $D_m (= \sum D_{i=1,21}/21)$, e estes coeficientes foram correlacionados com o $^{\circ}API$ por outro ajuste linear, de acordo com o gráfico da figura 4.1.

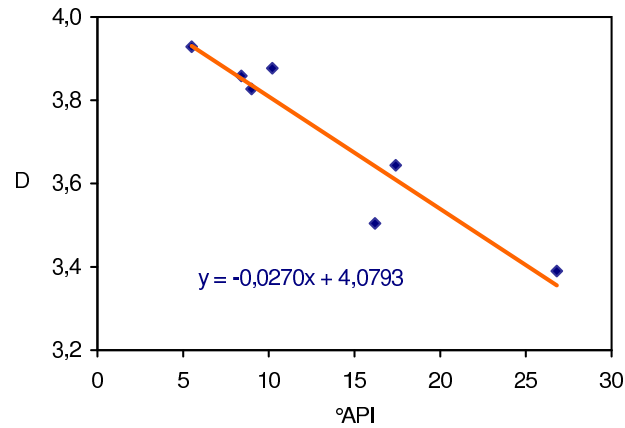


Figura 4.1: Coeficiente D da eq. (4-4) do modelo de Beggs modificado

Substituindo os coeficientes na eq. (4-2):

$$\log \log(\mu + 1) = 4,0793 - 0,027005 (^{\circ}API) - 1,4099 \log(T) \quad (4-5)$$

A tabela (4.3) mostra as diferenças médias obtidas entre os valores experimentais e os calculados por ambas as equações.

Tabela 4.3: Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Beggs

resíduo	diferença % modelo original	diferença % modelo modificado
1	76,0	17,2
2	87,7	10,3
3	85,1	10,2
4	91,1	44,8
5	93,4	5,3
6	78,0	598,1
7	81,6	27,9
média	84,7	102,0

O modelo com os coeficientes modificados apresentou melhores resultados que o modelo original, embora o resíduo 6 tenha apresentado uma diferença muito grande ($\sim 600\%$). De acordo com a caracterização deste resíduo pela análise SARA a % de compostos saturados é maior que nos outros resíduos (62%), e talvez isto o torne inadequado para este modelo modificado.

4.1.2 Modelo de Kartoatmodjo

Kartoatmodjo e Schmidt [22] também correlacionaram temperatura e $^{\circ}API$ com a viscosidade do petróleo. Este estudo utilizou dois bancos de dados: um para obter a equação, e outro para testá-la. A equação proposta é:

$$\mu = 16 \times 10^8 (T^{-2,8177} [\log(^{\circ}API)]^{5,7526} \log(T)^{-26,9718}) \quad (4-6)$$

onde, a unidade da temperatura é Fahrenheit ($^{\circ}F$) e da viscosidade, centiPoise (cP). No trabalho de Kartoatmodjo e Schmidt o modelo foi testado em 661 pontos, apresentando uma diferença média de 13,2 %. A utilização desta equação para resíduos também não se mostrou adequada.

Este modelo pode calcular viscosidades com valores acima ou abaixo dos esperados. Através do ajuste de curvas, também foram procurados melhores coeficientes para esta equação. Sua forma literal é:

$$\mu = D T^C (\log(^{\circ}API))^A \log(T)^{+B} \quad (4-7)$$

Reescrevendo, tem-se:

$$\log \mu = E^* + F^* \log T \quad (4-8)$$

onde:

$$E^* = \log D + B \log(\log(^{\circ}API))$$

$$F^* = C + A \log(\log(^{\circ}API))$$

Traçando gráficos $\log T \times \log \mu$, pode-se calcular os coeficientes E^* e F^* para cada amostra e depois relacioná-los com $^{\circ}API$, como mostra o gráfico da figura 4.2, e obter A , B , C e D .

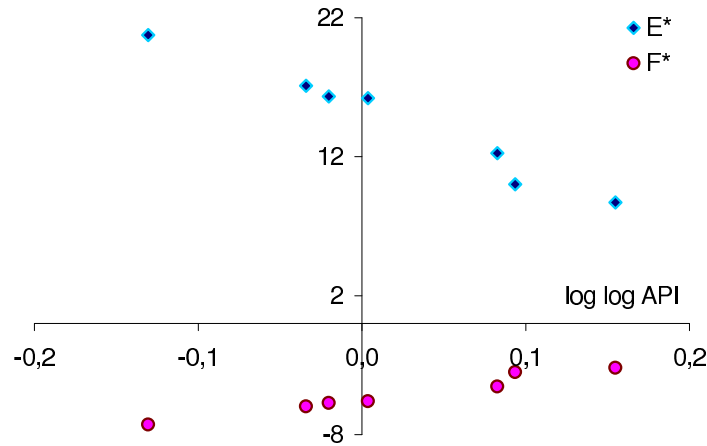


Figura 4.2: E^* e F^* da eq.(4-8) do modelo de Kartoatmodjio modificado

As diferenças entre os valores experimentais e os calculados encontram-se na tabela (4.4).

Tabela 4.4: Dif. rel. entre valores exper. e calc. com modelo de Kartootmodjo

	diferença %	diferença %
	modelo original	modelo modificado
resíduo 1	28,2	26,6
resíduo 2	474,3	17,2
resíduo 3	403,1	10,2
resíduo 4	77,7	55,7
resíduo 5	3385,9	62,0
resíduo 6	36,3	97,1
resíduo 7	79,2	4,9
média	640,7	39,1

A modificação dos coeficientes introduziu melhoras nos cálculos das viscosidades de todos os resíduos, exceto no resíduo 6, assim como no modelo de Beggs. Ambos os modelos não se mostraram adequados para representar as viscosidades dos resíduos apresentando grandes diferenças entre os valores experimentais e os calculados .

4.1.3 Modelo API

O capítulo 11 do manual técnico do API (American Petroleum Institute) [3] traz uma equação empírica para o cálculo da viscosidade cinemática de misturas líquidas indefinidas (petróleo e suas frações). As equações propostas correlacionam viscosidade com temperatura para baixas pressões, ou seja, pressões próximas à atmosférica. O fluido é caracterizado através de sua temperatura média de ebulição (T_b) e da densidade a 60°F (D_{60}). Há uma faixa de aplicabilidade do método descrita através de um gráfico ($^{\circ}API \times k_w$).

O método propõe inicialmente o cálculo da viscosidade a 100°F (eq.

4-9), como sendo a soma de uma viscosidade de referência (eq. 4-10) e uma parcela de correção (eq. 4-11).

$$\nu_{100} = \nu_{ref} + \nu_{cor} \quad (4-9)$$

$$\log \nu_{ref} = 1,35579 + 8,16059 \times 10^{-4} T_b + 8,38505 \times 10^{-7} T_b^2 \quad (4-10)$$

$$\log \nu_{cor} = A_1 + A_2 k_w \quad (4-11)$$

onde:

$$A_1 = c_1 + c_2 T_b + c_3 T_b^2 + c_4 T_b^3 \quad (4-12)$$

$$A_2 = d_1 + d_2 T_b + d_3 T_b^2 + d_4 T_b^3 \quad (4-13)$$

$$c_1 = 3,49310 \times 10^1$$

$$c_2 = -8,84387 \times 10^{-2}$$

$$c_3 = 6,73513 \times 10^{-5}$$

$$c_4 = -1,01394 \times 10^{-8}$$

$$d_1 = -2,92649$$

$$d_2 = 6,98405 \times 10^{-3}$$

$$d_3 = -5,09947 \times 10^{-6}$$

$$d_4 = 7,49378 \times 10^{-10}$$

T_b = temperatura média de ebulição em $^{\circ}R$

$$k_w(\text{fator de caracterização de Watson}) = \frac{T_b^{1/3}}{D60}$$

$D60$ = densidade a $60^{\circ}F$

ν = viscosidade cinemática em centiStokes (cS)

A partir da viscosidade a $100^{\circ}F$ é calculada a viscosidade cinemática a $210^{\circ}F$ (eq. 4-14).

$$\log \nu_{210} = B_1 + B_2 T_b + B_3 \log(T_b \nu_{100}) \quad (4-14)$$

onde:

$$B_1 = -1,92353$$

$$B_2 = 2,41071 \times 10^{-4}$$

$$B_3 = 0,51130$$

Após calcular as viscosidades cinemáticas a $100^{\circ}F$ e a $210^{\circ}F$ o método sugere a utilização da carta ASTM para calcular viscosidade em outras temperaturas.

Para permitir a comparação entre as viscosidades cinemáticas calculadas por este método com as viscosidades dinâmicas obtidas experimentalmente, foi necessário o cálculo da massa específica. Esta foi obtida pela equação de Rackett modificada por Spencer e Adler [42], e as propriedades críticas foram calculadas pelo método de Riazi-Daubert [39] (Apêndice A).

Os resultados novamente não foram satisfatórios, o que levou a modificação nos coeficientes. Foi feita uma regressão, através do método dos mínimos quadrados, que resultou em:

$$c_1 = 3,49310 \times 10^1$$

$$c_2 = -8,84389 \times 10^{-2}$$

$$c_3 = 6,72567 \times 10^{-5}$$

$$c_4 = -5,17132 \times 10^{-9}$$

$$d_1 = -2,92649$$

$$d_2 = 6,98385 \times 10^{-3}$$

$$d_3 = -5,18918 \times 10^{-6}$$

$$d_4 = 4,2962 \times 10^{-10}$$

$$B_1 = -5,97602$$

$$B_2 = 3,29894 \times 10^{-3}$$

$$B_3 = 0,43474$$

A tabela (4.5) apresenta as diferenças médias para os resíduos obtidos a partir do modelo API original e do modelo API com coeficientes modificados.

Tabela 4.5: Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo API

resíduo	diferença % modelo original	diferença % modelo modificado
1	48,7	186,8
2	76,5	1,7
3	71,0	29,0
4	79,9	48,2
5	83,7	37,0
6	50,8	23,1
7	46,0	31,9
média	65,2	51,1

Na temperatura de 100°F (33,8°C) os resíduos de vácuo (1 a 5) não se encontram no estado líquido, e, embora os resíduos se encontrem dentro da faixa de aplicabilidade do método, o cálculo da viscosidade a 100°F não está representando a realidade, pois a equação foi desenvolvida para líquidos e o resíduo está sólido. Isto pode estar influenciando nos resultados.

Para tentar contornar o fato exposto acima, seria necessário substituir a temperatura de 100°F por uma na qual todos os resíduos se encontrassem em estado líquido. Foi escolhida a temperatura de 160°C, e através do método dos mínimos quadrados, buscou-se novos coeficientes para a equação 4-10, novos $c_i (i = 1, 4)$ e $d_i (i = 1, 4)$. No entanto não houve convergência, não sendo possível prosseguir.

4.1.4 Carta ASTM

A carta ASTM [4] é um gráfico que fornece a viscosidade cinemática do petróleo ou hidrocarboneto líquido, desde que sejam conhecidas as viscosidades cinemáticas (mm²/s) em duas temperaturas (K). Este gráfico

pode ser descrito através da seguinte equação:

$$\log \log Z = A - B \log T \quad (4-15)$$

$$Z = \nu + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84\nu - 0,51\nu^2)$$

Este não é um método preditivo, ou seja, não é possível calcular a viscosidade somente a partir das propriedades do fluido.

Para permitir a comparação entre dados, foi necessário calcular a viscosidade cinemática, ν . Sabendo que: $\nu = \frac{\mu}{\rho}$, a massa específica, ρ foi calculada pela equação de Rackett modificada por Spencer e Adler [42]. As propriedades críticas e o peso molecular foram calculados pelas correlações de Riazi-Daubert [39].

Os pontos experimentais (T, μ) fornecidos foram os limites máximo e mínimo. A maior diferença entre os pontos calculados pela eq. (4-15) foi de 5,1%, e as diferenças médias estão na tabela (4.6). Neste cálculo são considerados somente os valores intermediários, obtendo-se:

$$dif = \frac{100}{19} \sum \frac{|\mu_{exp} - \mu_{calc}|}{\mu_{exp}}$$

Tabela 4.6: Dif. rel. entre valores exper. e calc. pela Carta ASTM

resíduo	diferença %
1	0,8
2	2,7
3	1,5
4	1,3
5	1,3
6	0,5
7	1,2
média	1,3

A relação entre $\log \log(\mu + 0,7)$ e $\log T$ nos resíduos é linear, por isso os resultados com a carta ASTM foram muito bons.

4.1.5

Modelo de estimativa da viscosidade através do índice de refração

A eq. (4-16) relaciona a viscosidade do líquido com a fração de volume do fluido ocupado pelas moléculas (V_0/V)[18].

$$\frac{1}{\mu} = E\left(\frac{V - V_0}{V_0}\right) \quad (4-16)$$

onde, E é uma constante.

Riazi e Al-Otaibi [38] partiram da relação de Hildebrand (eq. 4-16), e com base na proporcionalidade entre (V_0/V) e o parâmetro do índice de refração I , propuseram a seguinte equação:

$$\frac{1}{\mu} = A + \frac{B}{I} \quad (4-17)$$

onde:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

e n é o índice de refração calculado por $n = n_{20} - 0,0004(T - 293)$.

As constantes A e B foram determinadas para 25 compostos e posteriormente correlacionadas com peso molecular (PM), densidade a 60°F (D_{60}), parâmetro do índice de refração (I) e temperatura de ebulição média (T_b) em Kelvin, através das seguintes equações:

$$A = 37,34745 - 0,20611 PM + 141,1265 D60 - 637,727 I_{20} - 6,757 T_b^* + 6,98 (T_b^*)^2 - 0,81 (T_b^*)^3 \quad (4-18)$$

$$B = -15,5437 + 0,046603 PM - 42,8873 D60 + 211,6542 I_{20} + 1,676T_b^* - 1,8 (T_b^*)^2 + 0,212 (T_b^*)^3 \quad (4-19)$$

$$\text{onde } T_b^* = \frac{1,8 T_b - 459,67}{100}$$

A eq. (4-17) calculou valores negativos de viscosidade, quando aplicada aos resíduos. Investigando o motivo, pode-se perceber que a relação entre $1/\mu$ e $1/I$ é quadrática, e não linear como supunha a eq. (4-17) e como mostra o gráfico da figura 4.3.

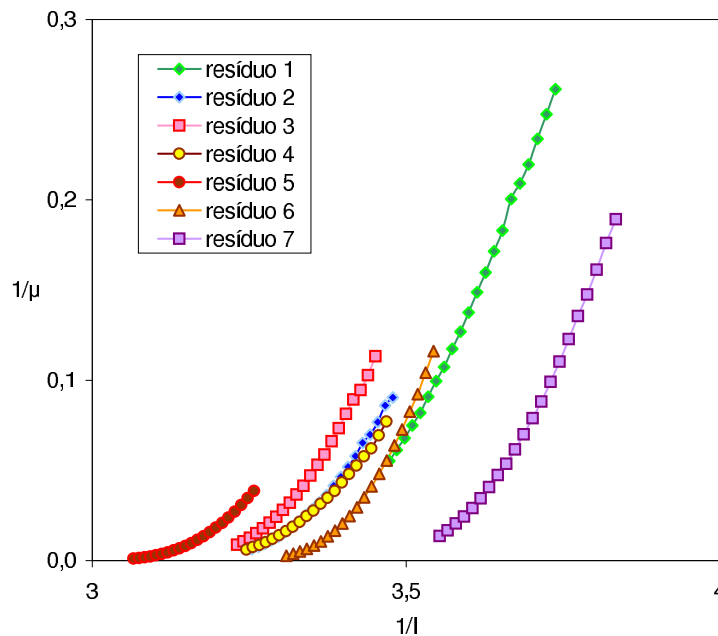


Figura 4.3: Relação entre $1/I$ e $1/\mu$

A modificação da equação linear (4-17) por uma quadrática iria contrariar a relação de Hildebrand, princípio no qual os autores se basearam para construir seu modelo.

4.2

Modelos baseados em equações de estado

4.2.1

Equação análoga à equação de estado de Peng-Robinson

Baseado na similaridade geométrica entre os diagramas $P - V - T$ e $T - \mu - P$, Guo *et al.* [16] propuseram a seguinte equação para viscosidade:

$$T = \frac{rP}{\mu - b'} - \frac{a}{\mu(\mu + b) + b(\mu - b)} \quad (4-20)$$

com a temperatura (T) em Kelvin, a pressão (P) em bar e a viscosidade (μ) em microPoise, onde

$$a = 0,45724 \frac{r_c^2 P_c^2}{T_c}$$

$$b = 0,07780 \frac{r_c P_c}{T_c}$$

$$r = r_c \tau(T_r, P_r)$$

$$r_c = \frac{\mu_c T_c}{P_c Z_c}$$

$$\mu_c = 7,7 T_c^{-1/6} P M^{1/2} P_c^{2/3}$$

$$\tau(T_r, P_r) = [1 + Q_1((P_r T_r)^{0,5} - 1)]^{-2}$$

$$b' = b \phi(T_r, P_r)$$

$$\phi(T_r, P_r) = \exp[Q_2(\sqrt{T_r} - 1)] + Q_3 (\sqrt{P_r} - 1)^2$$

Os coeficientes Q_1 , Q_2 e Q_3 são calculados em função do fator acêntrico, ω . Quando $\omega < 0,3$:

$$Q_1 = 0,829599 + 0,350857\omega - 0,747680\omega^2$$

$$Q_2 = 1,94546 - 3,19777\omega + 2,80193\omega^2$$

$$Q_3 = 0,299757 - 2,20855\omega + 6,64959\omega^2$$

Quando $\omega \geq 0,3$:

$$Q_1 = 0,956763 + 0,192829\omega - 0,303189\omega^2$$

$$Q_2 = -0,258789 - 37,1071\omega + 20,5510\omega^2$$

$$Q_3 = 5,16307 - 12,8207\omega + 11,0109\omega^2$$

Os resultados para esta equação se distanciaram muito dos valores experimentais. A variação da viscosidade com a temperatura era muito pequena, fazendo com que aquela não atingisse valores maiores que 2 mPa.s na maioria dos casos.

A tabela (4.7) mostra as diferenças entre as viscosidades medidas e as calculadas pela eq. (4-20).

Tabela 4.7: Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Guo *et al.*

resíduo	diferença %
1	91,9
2	95,3
3	94,4
4	97,3
5	98,1
6	87,2
7	89,0
média	93,3

Elsharkawy *et al.* [11] conseguiu obter melhores resultados para os petróleos do Kuwait ajustando os coeficientes Q_1 , Q_2 e Q_3 . Empregando-se o método dos mínimos quadrados tentou-se ajustar estes coeficientes para as amostras deste trabalho, mas não foi conseguida uma solução convergida.

4.3 Método dos estados correspondentes

De acordo com o princípio dos estados correspondentes uma propriedade adimensional de uma substância é igual à de uma substância de referência se ambas forem avaliadas nas mesmas condições reduzidas [31], ou seja:

$$Z(T_r, P_r) = Z_o(T_r, P_r) \quad (4-21)$$

A eq. (4-21) afirma que o fator de compressibilidade, Z , de uma substância é igual ao de uma substância de referência, Z_o , desde que ambos

sejam calculados nas mesmas condições reduzidas (T_r, P_r). Esta equação é válida somente para pares de substâncias puras com moléculas esféricas, como por exemplo, os gases nobres [46].

Este princípio foi estendido para outras propriedades de mistura, tais como, viscosidade e condutividade térmica ([40], [25],[17]), obtendo-se:

$$\eta_x(\rho, T) = \eta_o(\rho_o, T_o) \left(\frac{PM_x}{PM_o}\right)^{(1/2)} h_{x,o}^{(-2/3)} f_{x,o}^{(1/2)} \quad (4-22)$$

PM é o peso molecular, ρ a massa específica, T a temperatura e T_o , ρ_o , $h_{x,o}$ e $f_{x,o}$ são definidos por:

$$T_o = T/f_{x,o}$$

$$\rho_o = \rho h_{x,o}$$

$$h_{x,o} = \frac{\rho_{c,o}}{\rho_{c,x}} \phi_{x,o}$$

$$f_{x,o} = \frac{T_{c,x}}{T_{c,o}} \theta_{x,o}$$

$\phi_{x,o}$ e $\theta_{x,o}$ são chamados fatores de forma. Leach *et al.* [25] propuseram equações para estes fatores de forma, utilizando o metano como substância de referência.

O índice subscrito x se refere ao fluido de interesse, o ao fluido de referência, r às propriedades reduzidas e c às propriedades críticas.

$$\begin{aligned} \theta_{x,o} = 1 + (\omega_x - \omega_o) [0,0892 - 0,8493 \ln T_{r,x}^+ \\ + (0,3063 - 0,4506/T_{r,x}^+) (V_{r,x}^+ - 0,5)] \end{aligned} \quad (4-23)$$

$$\begin{aligned} \phi_{x,o} = \{1 + (\omega_x - \omega_o) [0,3903 (V_{r,x}^+ - 0,0177) \\ - 0,9462 (V_{r,x}^+ - 0,7663) \ln T_{r,x}^+]\} \left(\frac{Z_{c,o}}{Z_{c,x}}\right) \end{aligned} \quad (4-24)$$

onde

$$T_{r,x}^+ = \min[2, \max\{T_{r,x}, 0,5\}]$$

$$V_{r,x}^+ = \min[2, \max\{V_{r,x}, 0,5\}]$$

A utilização do metano como fluido de referência limita o cálculo da viscosidade a temperaturas reduzidas maiores que 0,476. No entanto ele foi escolhido devido à disponibilidade de dados na época.

Teja e Rice [46] propuseram o cálculo de propriedades termodinâmicas através do princípio dos estados correspondentes utilizando dois fluidos de referência, e depois estenderam para o cálculo da viscosidade, como mostra a eq. (4-25).

$$\ln(\eta\xi) = \ln(\eta\xi)_{r1} + \frac{\omega - \omega_{r1}}{\omega_{r2} - \omega_{r1}} [\ln(\eta\xi)_{r2} - \ln(\eta\xi)_{r1}] \quad (4-25)$$

onde os índices subscritos $r1$ e $r2$ correspondem aos fluidos de referência e $\xi = V_c^{(2/3)} T_c^{(-1/2)} PM^{(-1/2)}$.

Na subseção 4.3.2 há a aplicação da eq. (4-25) por Moharam e Fahim [30] utilizando como fluidos de referência o decano e o eicosano.

Baltatu *et al.* [7] também utilizaram o método dos estados correspondentes para calcular viscosidade de frações de petróleo. Em função da limitação na temperatura reduzida introduzida pelo metano, desenvolveram novas equações para o propano. No entanto, o método proposto em seu artigo não apresentou resultados satisfatórios para serem apresentados.

4.3.1 Método de Pedersen *et al.*

Pedersen *et al.* [33] propuseram um método de estados correspondentes para calcular a viscosidade do óleo cru. A equação proposta é:

$$\eta_x(P, T) = \left(\frac{T_{c,x}}{T_{c,o}}\right)^{-1/6} \left(\frac{P_{c,x}}{P_{c,o}}\right)^{2/3} \left(\frac{PM_x}{PM_o}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{\alpha_o} \times \eta_o \left[\frac{P P_{c,o} \alpha_o}{P_{c,x} \alpha}, \frac{T T_{c,o} \alpha_o}{T_{c,x} \alpha} \right] \quad (4-26)$$

onde

$$\alpha = 1 + 7,747 \times 10^5 \rho_r^{4,265} PM^{0,8579}$$

$$\alpha_o = 1 + 8,374 \times 10^{-4} \rho_r^{4,265}$$

$$\rho_r = \frac{\rho_o \left(\frac{T T_{c,o}}{T_{c,x}}, \frac{P P_{c,o}}{P_{c,x}} \right)}{\rho_{c,o}}$$

η é a viscosidade em centiPoise, T é a temperatura em Kelvin, P é a pressão em bar, PM é o peso molecular e ρ é a massa específica em Kg/m³.

O fluido de referência utilizado neste modelo é o metano. Em temperaturas reduzidas abaixo de 0,476 o metano se encontra no estado sólido, o

que limita a faixa de temperaturas. As temperaturas críticas dos resíduos são altas, portanto na faixa de 60 – 260°C, as temperaturas de cálculo da viscosidade do metano ($\frac{T}{T_{c,x}} \frac{\alpha_o}{\alpha}$) encontram-se abaixo de sua temperatura de fusão. O metano estaria no estado sólido, e não *corresponderia* ao óleo cru.

4.3.2 Modelo de Moharam e Fahim

Moharam e Fahim [30] propuseram um modelo do método de estados correspondentes usando decano e eicosano como fluidos de referência para calcular viscosidades de frações pesadas de petróleo e óleo cru. Este modelo foi testado em dados obtidos por Beg *et al* [9], entre outros. Segundo os autores, para as frações pesadas a diferença média entre o modelo e o valor medido foi de 5,3%. A equação empregada foi:

$$\ln \eta_{rx} = \ln \eta_{rod} + \frac{(PM_x - PM_{od})}{(PM_{oe} - PM_{od})} \ln\left(\frac{\eta_{roe}}{\eta_{rod}}\right) \quad (4-27)$$

onde

$$\eta_r = \eta / \eta_c$$

$$\eta_c = 7,7 \times 10^{-4} PM^{1/2} P_c^{2/3} T_c^{-1/6}$$

Os índices subscritos *d* e *e* estão relacionados aos fluidos de referência. Na eq. (4-27), a viscosidade está em mPa.s, a temperatura em Kelvin e a pressão em bar. Este método apresenta ainda a limitação de $T_r > 0,4$.

A tabela 4.8 mostra as diferenças entre as viscosidades medidas e as calculadas pela eq. (4-27).

Tabela 4.8: Dif. rel. entre valores exper. e calc. pelo modelo de Moharam

resíduo	diferença %
1	29,0
2	81,1
3	75,8
4	78,6
5	87,9
6	67,2
7	31,9
média	64,5

Devido à limitação da temperatura ($T_r > 0,4$), oito dos vinte e um pontos de cada resíduo atmosférico não puderam ser calculados, e um ponto do resíduo 5 também não. Por isso a diferença média mostrada na tabela (4.8) só leva em consideração os pontos calculados.

4.4 Comparação dos métodos

Os gráficos das figuras (4.4) a (4.10) mostram as viscosidades experimentais de cada resíduo e os valores calculados por seis dos métodos citados acima.

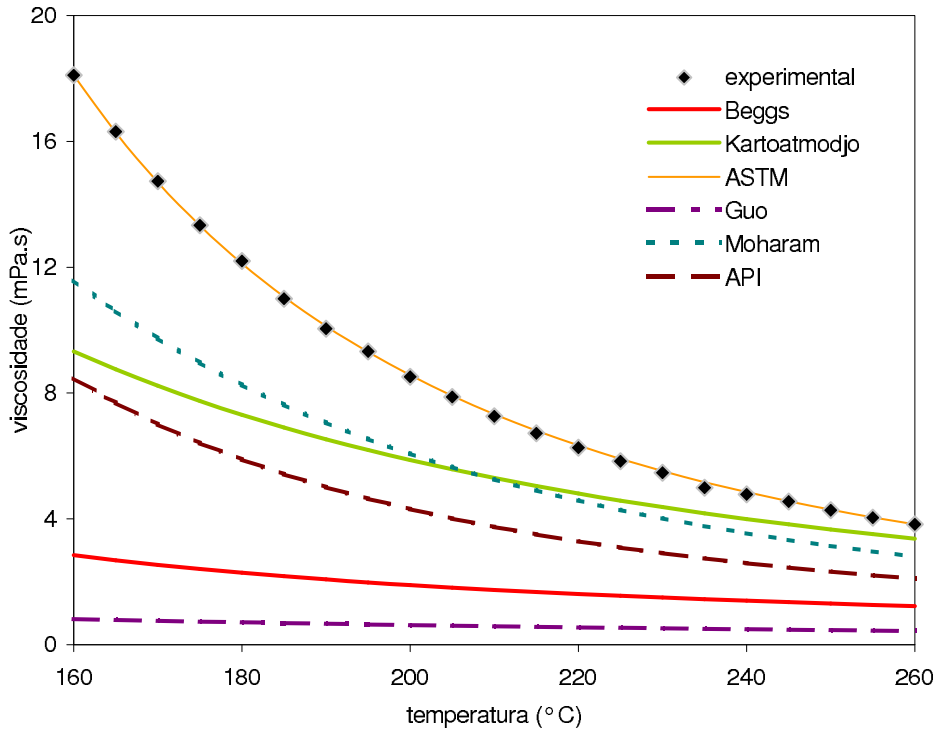


Figura 4.4: Viscosidades do resíduo 1

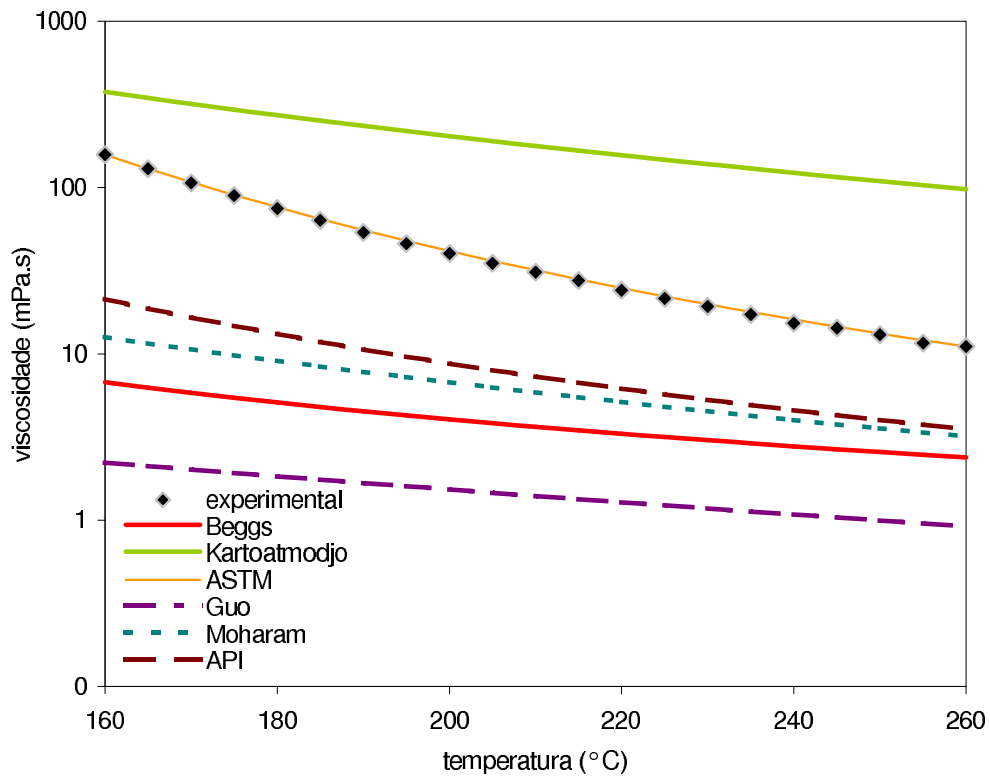


Figura 4.5: Viscosidades do resíduo 2

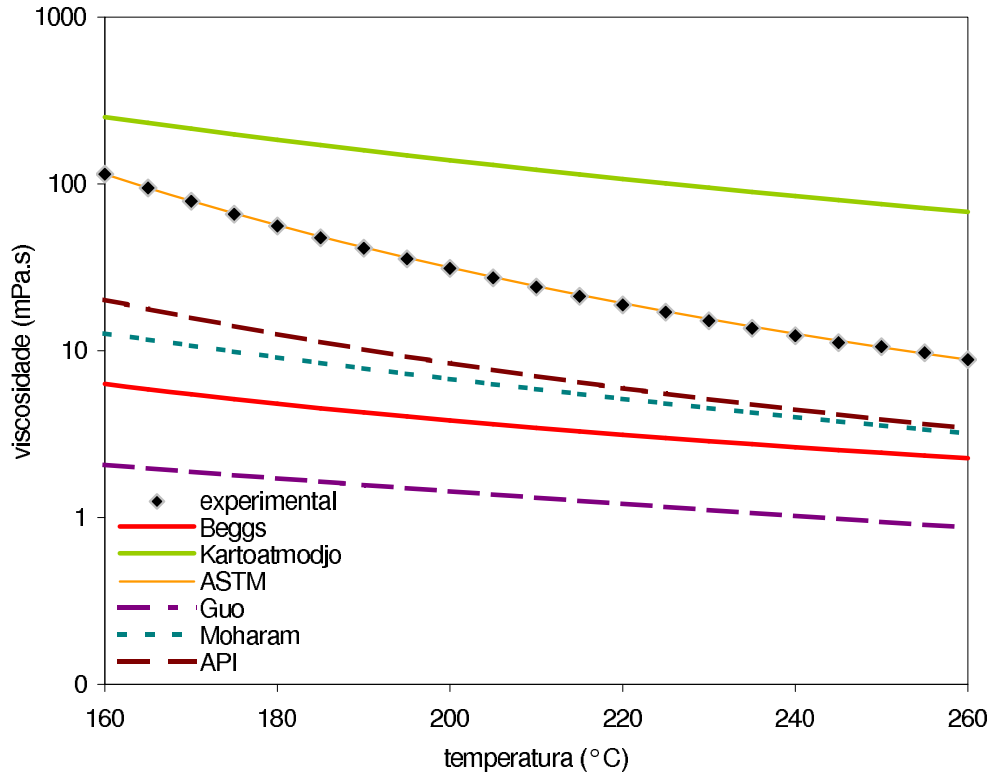


Figura 4.6: Viscosidades do resíduo 3

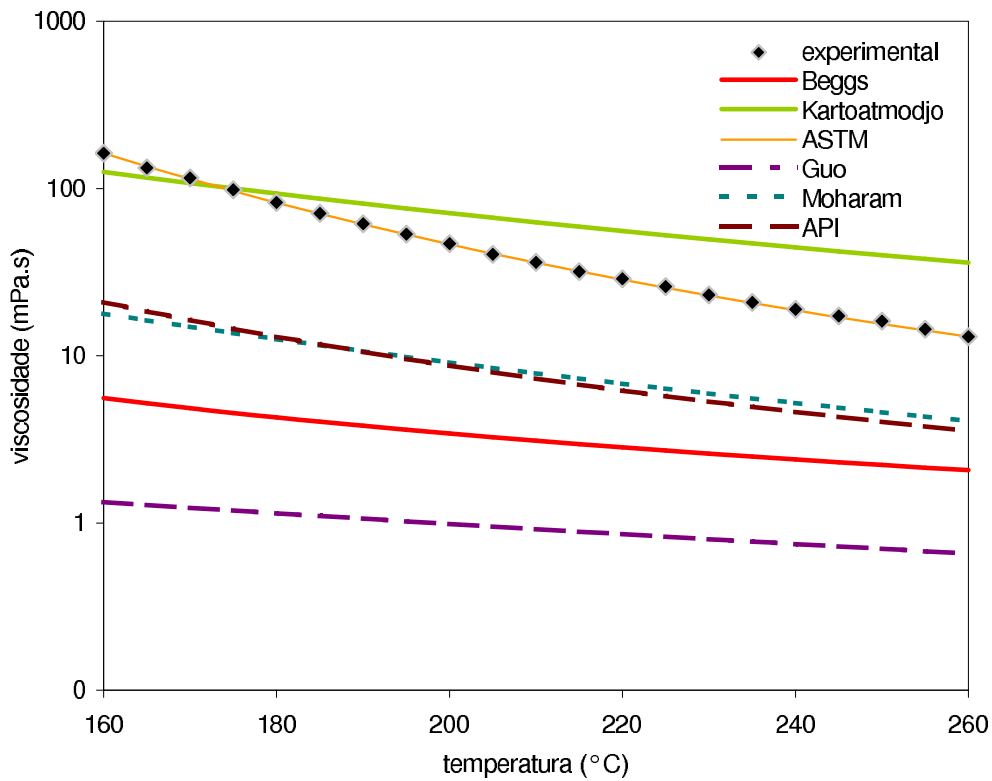


Figura 4.7: Viscosidades do resíduo 4

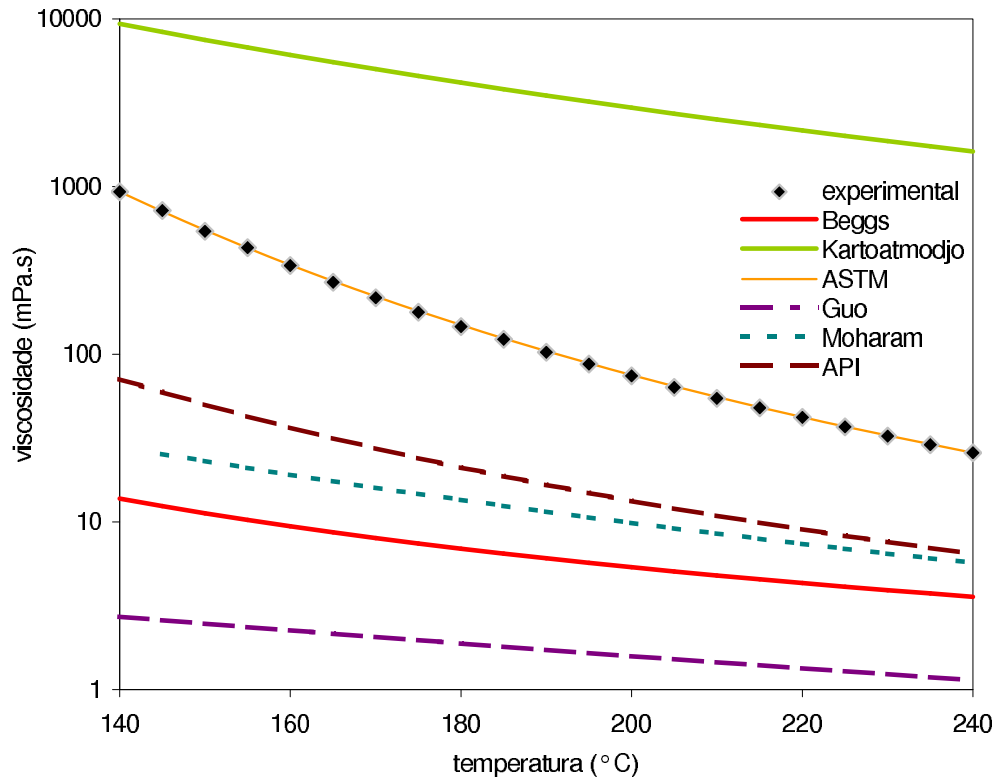


Figura 4.8: Viscosidades do resíduo 5

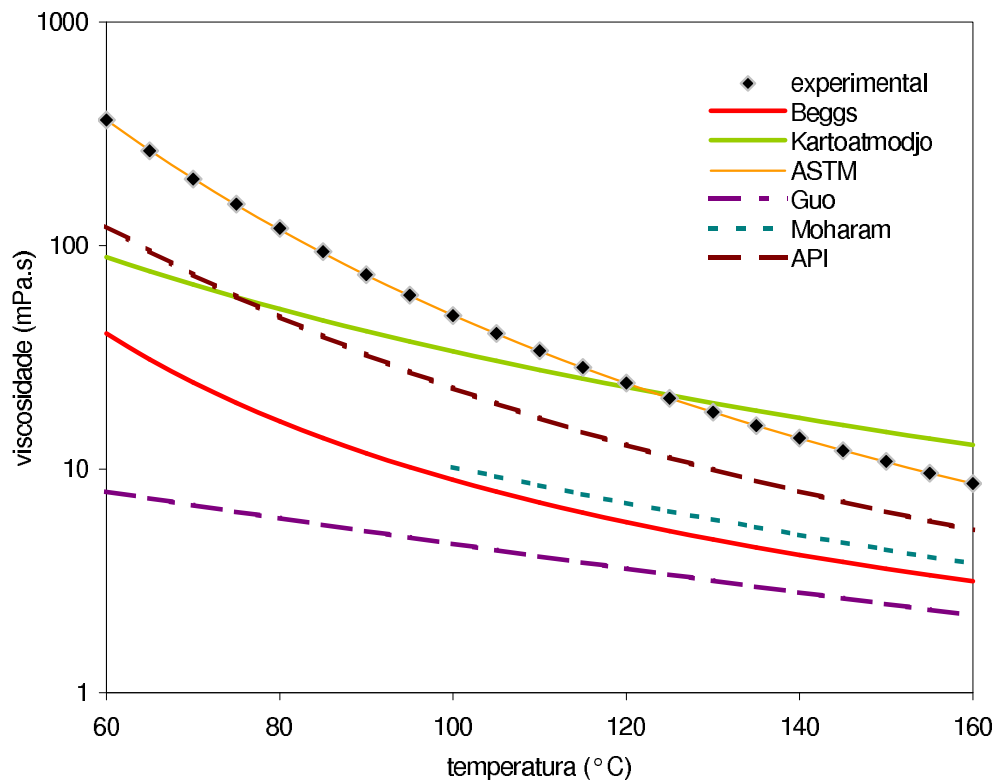


Figura 4.9: Viscosidades do resíduo 6

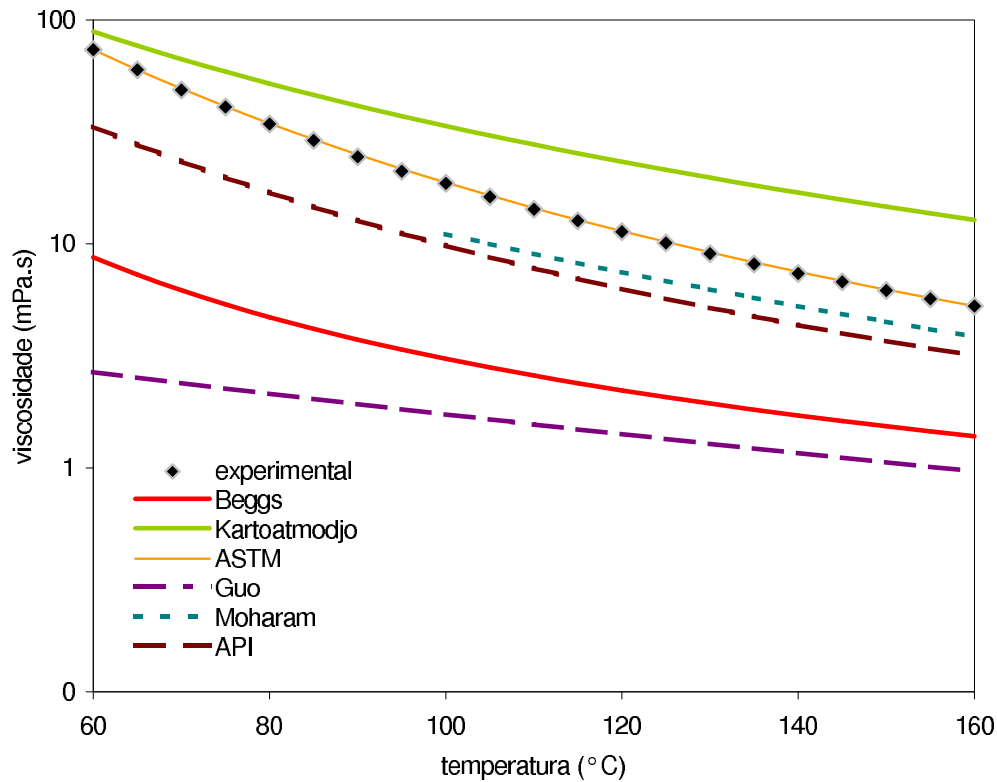


Figura 4.10: Viscosidades do resíduo 7

Os modelos preditivos aqui testados não foram capazes de reproduzir os dados experimentais com diferenças aceitáveis. Os valores calculados ficaram bem distantes dos valores experimentais e algumas curvas, apesar de apresentarem valores crescentes de viscosidade com a diminuição da temperatura, não seguiram o mesmo comportamento dos resíduos.

A carta ASTM apresentou ótimos resultados, mas por não ser um modelo preditivo, necessita de pontos experimentais para interpolação e não leva as propriedades do fluido em consideração.

5 Correlações entre viscosidade e temperatura

Correlações disponíveis na literatura mostraram-se inadequadas para representar os dados experimentais obtidos, como foi visto no capítulo anterior. Há grandes diferenças entre valores experimentais e calculados, e no comportamento da curva temperatura \times viscosidade. Com o objetivo de construir um modelo empírico, nesta parte são analisadas diversas correlações e sua capacidade de representar a relação viscosidade-temperatura. Estas correlações possuem de dois a cinco coeficientes, que são ajustados aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

São as seguintes correlações:

$$\ln \ln \mu = b_1 + b_2 \ln T \quad (5-1)$$

$$\ln \ln \mu = e^{-b_1 T} [1 + b_1 T + b_2 (b_1 T)^2] \quad (5-2)$$

$$\ln \ln \mu = e^{-b_1 T} [1 + b_1 T + b_2 (b_1 T)^2 + (b_1 T)^3 + (b_1 T)^4] \quad (5-3)$$

$$\ln \mu = b_1 + b_2 \tan^4 \beta + b_3 \tan^3 \beta + b_4 \tan^2 \beta + b_5 \tan \beta \quad (5-4)$$

onde,

$$\beta = \frac{268}{T} - \frac{268}{403}$$

$$\ln(b_1/\mu) = b_2/(T - b_3) \quad (5-5)$$

$$\ln \ln(\mu + b_1) = b_2 - b_3 \ln(T - b_4) \quad (5-6)$$

$$\log \log(\mu + 0,8) = \frac{b_1}{T + b_2} + b_3 \quad (5-7)$$

$$\log \log(\mu + 0,7) = b_1 + b_2 \log T \quad (5-8)$$

As correlações de (5-1) a (5-8) foram testadas por Svrcek e Mehrotra [45] em amostras de betume originário de Alberta, Canadá. A eq. (5-8) é similar à encontrada na norma ASTM D341 [4], para cálculo da viscosidade cinemática a partir de dois pontos conhecidos (temperatura, viscosidade cinemática).

5.1

Ajuste das correlações aos dados experimentais

Os coeficientes das correlações acima foram calculados para as sete amostras considerando a viscosidade dinâmica (μ) em mPa.s e a temperatura (T) em Kelvin. A tabela (5.1) mostra as diferenças médias entre os valores experimentais e os calculados.

Tabela 5.1: Dif. rel. (%) das correlações (5-1) a (5-8)

eq.	resíduo 1	resíduo 2	resíduo 3	resíduo 4	resíduo 5	resíduo 6	resíduo 7	média
5-1	1,6152	0,8249	1,1132	1,0651	0,5137	2,2015	2,0472	1,3401
5-2	5,9542	2,9724	3,8378	2,1725	1,2002	6,7382	6,9525	4,2611
5-3	5,4042	1,2072	1,2881	2,2169	5,7481	1,9520	6,2760	3,4418
5-4	0,5316	1,3120	0,8375	0,8336	0,7606	1,2132	0,8749	0,9091
5-5	0,7230	1,1268	1,3059	0,7915	0,5989	1,8663	1,7603	1,1675
5-6	0,5329	0,8433	3,9868	1,3194	3,3418	1,5230	9,8604	3,0582
5-7	0,7281	0,9064	1,0965	1,1366	0,9728	1,9381	0,9979	1,1109
5-8	0,4986	0,7523	0,6666	0,8214	0,4530	0,9037	0,6252	0,6744

onde,

$$dif, \% = \left(\frac{100}{N}\right) \sum_{i=1}^N \frac{|\mu_{exp} - \mu_{calc}|}{\mu_{exp}}$$

As correlações (5-1), (5-4), (5-5), (5-7) e (5-8) apresentaram ótimos resultados, sendo que a última (5-8) obteve melhor desempenho, possui uma forma simples e o menor número de coeficientes. No trabalho de Svrcek e Mehrotra [45] para o betume canadense todas as equações, exceto a eq. (5-3), apresentaram bons resultados.

O excelente ajuste significa que, havendo dois pontos experimentais, pode-se calcular a viscosidade em outras temperaturas com diferenças bem pequenas ($dif < 3\%$), como já havia sido mostrado na seção 4.1.4. A figura (5.1) mostra a relação linear entre $\log T$ e $\log \log \mu$.

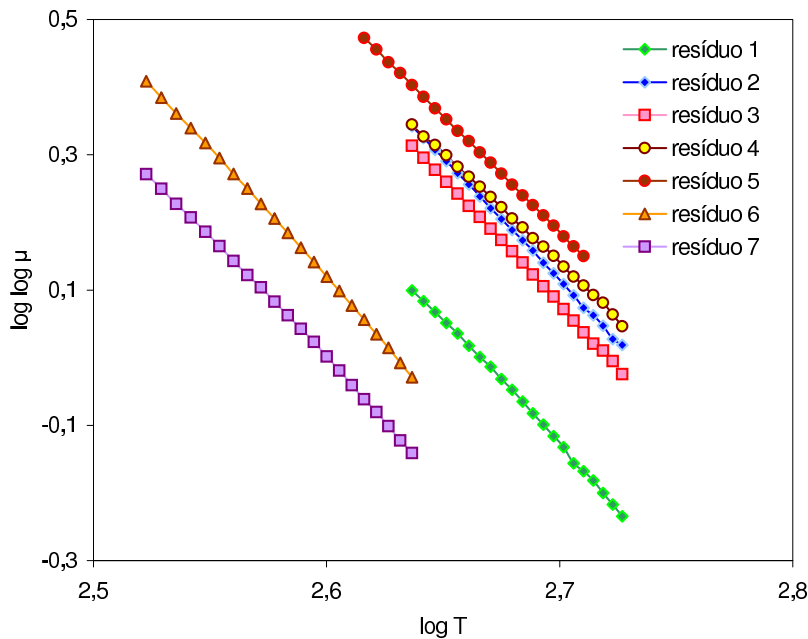


Figura 5.1: Relação linear entre $\log T$ e $\log \log \mu$

Para obter uma correlação que possa calcular a viscosidade a partir de um ponto experimental somente é necessário fixar o valor de um dos coeficientes. Portanto, se b_2 for igual à média dos valores obtidos para os

sete resíduos, a correlação modificada seria:

$$\log \log(\mu + 0,7) = b_1 - 3,4233 \log T \quad (5-9)$$

Os coeficientes b_1 recalculados, assim como a diferença entre os valores calculados pela correlação (5-9) e os experimentais estão na tabela (5.2).

Tabela 5.2: Resultados da eq. (5-9)

resíduo	b_1	diferença %
resíduo 1	9,1424	2,5
resíduo 2	9,3644	1,8
resíduo 3	9,3322	3,4
resíduo 4	9,3830	5,3
resíduo 5	9,4299	0,9
resíduo 6	9,0298	7,3
resíduo 7	8,9128	1,6
média		3,3

Entre todos os pontos calculados, a maior diferença foi de 17,9% para o resíduo 6. Enquanto que a maior diferença da correlação (5-8) foi de 2,85% para o resíduo 4. Comparando as correlações (5-8) e (5-9), pode-se perceber que o ajuste com dois coeficientes empíricos apresenta resultados melhores que no caso com um único coeficiente.

6

Viscosidade de frações pesadas de petróleo

No capítulo 4 a viscosidade das sete amostras de resíduos foi calculada por modelos disponíveis na literatura. Os modelos preditivos se mostraram inadequados. Somente o método ASTM apresentou bons resultados, mas sua utilização depende de dois pontos experimentais.

O objetivo deste capítulo é propor um modelo de cálculo da viscosidade em função da temperatura com resultados satisfatórios.

Serão apresentados modelos de dois tipos: empíricos e baseados no princípio dos estados correspondentes.

Os modelos empíricos seguirão a forma da eq. (5-8) ($\log \log(\mu + 0,7) = A + B \log T$) e as variações ocorrerão no cálculo dos coeficientes A e B . Serão propostos três modelos empíricos: um modelo com coeficientes A e B descritos em função da temperatura média de ebulição (T_b) e do $^{\circ}API$, e outros dois modelos com coeficientes A e B descritos em função de T_b , do $^{\circ}API$ e da concentração mássica de asfaltenos (ASF). A relação entre estes coeficientes e as propriedades do fluido será estabelecida através do método de tentativa e erro.

Serão desenvolvidos neste capítulo modelos baseados no princípio de estados correspondentes com um ou dois fluidos de referência.

O modelo com dois fluidos de referência será calculado através da eq.

(6-1) onde as variações irão ocorrer nos fluidos de referência e no parâmetro de interpolação α .

$$\ln(\eta\xi) = \ln(\eta\xi)_{r1} + \frac{\alpha - \alpha_{r1}}{\alpha_{r2} - \alpha_{r1}} [\ln(\eta\xi)_{r2} - \ln(\eta\xi)_{r1}] \quad (6-1)$$

Serão apresentadas três combinações:

– fluidos de referência: decano ($C_{10}H_{22}$) e eicosano ($C_{20}H_{42}$)

parâmetro de interpolação: peso molecular

– fluidos de referência: eicosano ($C_{20}H_{42}$) e 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno (PSU625)

parâmetro de interpolação: fator acêntrico

– fluidos de referência: eicosano ($C_{20}H_{42}$) e 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno (PSU625)

parâmetro de interpolação: peso molecular

O PSU625 foi escolhido como fluido de referência devido à observação de Johnson *et al.* [21], que afirma que o fluido de referência deve apresentar características semelhantes ao fluido de interesse. O decano e eicosano são alcanos. A escolha do PSU625 foi feita em função de sua aromaticidade. Este composto foi utilizado com sucesso no cálculo da viscosidade do betume canadense [21].

O peso molecular e o fator acêntrico foram escolhidos como parâmetros de interpolação para tentar representar as diferenças existentes entre o fluido de interesse e os fluidos de referência.

O último modelo a ser apresentado será um modelo de estados correspondentes com um fluido de referência, o propano. Este modelo segue

as equações propostas por Baltatu *et al.* [7], onde o propano foi escolhido para contornar as dificuldades impostas pela temperatura de fusão do metano.

Serão apresentados ao todo, sete modelos (três empíricos e quatro de estados correspondentes). Todos estes modelos serão desenvolvidos através do ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados aos dados experimentais das sete amostras já caracterizadas nos capítulos 2 e 3.

Para testar os modelos propostos será utilizado um outro conjunto de dados diferente das sete amostras. A PETROBRAS possui um banco de dados de avaliação de petróleo (BDAP), no qual estão disponíveis informações sobre diversos petróleos e suas frações. Foram escolhidas 17 frações de petróleo. Estas frações são obtidas através de destilação em laboratório e sua caracterização foi feita através dos mesmos ensaios descritos no capítulo 3. Elas apresentam de dois a três pontos experimentais de viscosidade cinemática ($82, 2^{\circ}, 100^{\circ}$ ou 135°C), além de uma densidade, dados da destilação simulada e a concentração mássica dos asfaltenos.

Para permitir a comparação, a viscosidade dinâmica destas frações considerada experimental será calculada através da eq. (6-2).

$$\mu = \nu \rho \quad (6-2)$$

A massa específica ρ é calculada através da equação de Rackett modificada po Spencer e Adler [42] descrita no Anexo A.

Esta comparação é feita na temperatura de 200°C para não encontrar limitações devido às temperaturas de fusão dos fluidos de referência. A

viscosidade nesta temperatura é calculada pela eq. (5-8).

No caso das sete amostras as diferenças são calculadas como a média de todos os pontos utilizados no cálculo.

As viscosidades das frações do BDAP são calculadas pelos cinco modelos preditivos já testados no capítulo 4, e o resultado encontra-se na tabela (6.1)

Tabela 6.1: Dif. rel. entre modelos da literatura e dados de frações do BDAP

resíduo	Beggs	Kartoatmodjo	API	Guo	Moharam
BDAP 1	79,8	59,5	55,0	92,9	32,5
BDAP 2	84,9	69,4	65,3	95,2	44,2
BDAP 3	74,8	47,8	45,9	89,7	43,9
BDAP 4	94,6	295,3	87,0	98,2	89,3
BDAP 5	92,9	456,8	81,2	98,0	82,8
BDAP 6	92,4	3214,9	83,5	97,4	88,8
BDAP 7	92,4	2301,9	82,3	97,6	87,2
BDAP 8	91,0	7056,4	78,9	97,2	85,3
BDAP 9	91,7	1160,2	79,5	97,5	83,6
BDAP 10	94,4	684,7	86,2	98,3	89,0
BDAP 11	88,1	14,3	71,5	96,3	65,9
BDAP 12	90,4	1629,9	67,3	98,6	53,5
BDAP 13	91,1	699,1	78,1	97,2	82,0
BDAP 14	81,1	43,2	56,0	93,5	51,1
BDAP 15	78,3	1023,5	80,4	97,5	84,5
BDAP 16	98,4	19,0	54,3	98,4	77,1
BDAP 17	78,3	537,8	69,1	94,6	75,9

As propriedades críticas e o peso molecular são calculados pelas equações de Riazi-Daubert e o fator acêntrico pela definição de Kesler-Lee [23] (Apêndice A).

6.1 Modelos empíricos

Os modelos encontrados na literatura ([8], [22], [3], [16] e [30]) utilizam como dados de entrada para cálculo da viscosidade a temperatura média de ebulição e uma densidade, além das temperaturas e pressão de operação. Por este motivo estas características serão consideradas no desenvolvimento dos modelos propostos. No entanto, por considerar que os asfaltenos tenham influência no comportamento reológico dos resíduos, sua concentração mássica também será incluída no cálculo dos coeficientes.

6.1.1 Coeficientes A e B da eq. (5-8) em função de T_b e $^{\circ}API$ - 1ª opção

$$A = -B[2,7927 \exp(-2,2158(^{\circ}API/T_b(K)))] \quad (6-3)$$

$$B = -4,7081 \times 10^{-3} T_b(K) + 0,9781 \quad (6-4)$$

A tabela (6.2) mostra os valores dos coeficientes A e B calculados a partir dos dados experimentais (A_{exp} e B_{exp}) e os valores calculados pelas equações (6-3) e (6-4) (A_{calc} e B_{calc})

Tabela 6.2: Coef. A e B calculados por eqs. (6-3) e (6-4) e por dados exper.

resíduo	A_{exp}	A_{calc}	B_{exp}	B_{calc}
1	8,6128	8,9278	-3,2259	-3,3343
2	9,5913	8,9385	-3,5079	-3,2674
3	9,7887	8,9541	-3,5934	-3,2778
4	8,7278	9,4037	-3,1791	-3,4492
5	9,3486	9,4390	-3,3928	-3,4242
6	9,7551	7,3110	-3,7042	-2,7396
7	8,7485	7,4677	-3,3597	-2,8752

A tabela (6.3) mostra a diferença média entre as viscosidades experimentais e aquelas calculadas pelas equações (5-8), (6-3) e (6-4).

Tabela 6.3: Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-3 e 6-4) e dados exper.

resíduo	diferença %
1	14,7
2	7,2
3	9,4
4	32,3
5	8,2
6	46,9
7	18,9
média	19,7

Os resíduos 6 e 7 apresentaram as maiores diferenças. Lembrando que estes resíduos são provenientes da destilação atmosférica e, portanto, possuem menor temperatura média de ebulição e maior $^{\circ}API$ pode-se supor que esta equação apresente limites na sua aplicação.

A comparação com as frações do BDAP apresentou diferença média de 27,2%, sendo que aqueles com temperatura média de ebulição maior que 750°C tiveram as maiores diferenças. As temperaturas médias de ebulição maiores que 750°C foram calculadas através da extrapolação da curva de destilação simulada, uma vez que estes resíduos ainda não tinham 50% de

sua massa evaporada nesta temperatura. Isto pode originar erros que serão repassados no cálculo dos coeficientes. Se estes resíduos com $T_b > 750^\circ\text{C}$ forem retirados, a diferença média passa a 20,2%.

6.1.2

Coeficientes A e B da eq. (5-8) em função de T_b , $^\circ\text{API}$ e ASF - 2ª opção

A viscosidade de um hidrocarboneto puro é tão maior quanto seu peso molecular [28]. Os asfaltenos são compostos de alto peso molecular presentes nos resíduos, e portanto podem influenciar na sua viscosidade. Na tentativa de melhorar o modelo empírico, foi incluída a concentração em massa dos asfaltenos (ASF) no cálculo dos coeficientes A e B .

$$\log A = 0,1469 (ASF)^{(1/^\circ\text{API})} + 0,7358 \quad (6-5)$$

$$B = -A / \left[-6,1107 \frac{^\circ\text{API}}{T_b(K)} + 2,7951 \right] \quad (6-6)$$

As tabelas 6.4 e 6.5 mostram os coeficientes calculados e as diferenças obtidas no cálculo da viscosidade, respectivamente.

Tabela 6.4: Coef. A e B calculados por eqs. (6-5) e (6-6) e por dados exper.

resíduo	A_{exp}	A_{calc}	B_{exp}	B_{calc}
1	8,6128	7,5324	-3,2259	-2,8116
2	9,5913	8,4190	-3,5079	-3,0746
3	9,7887	8,1674	-3,5934	-2,9870
4	8,7278	8,0973	-3,1791	-2,9673
5	9,3486	9,3085	-3,3928	-3,3736
6	9,7551	7,6761	-3,7042	-2,8752
7	8,7485	7,5670	-3,3597	-2,9159

Tabela 6.5: Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-5 e 6-6) e dados exper.

resíduo	diferença %
1	17,8
2	10,6
3	11,4
4	39,6
5	13,0
6	67,7
7	21,7
média	26,0

A diferença média resultante da comparação com o banco de dados de teste, já retirados os dois resíduos com $T_b > 750^\circ\text{C}$, foi de 21,8%.

6.1.3

Coeficientes A e B em função de T_b , $^\circ\text{API}$ e ASF - 3ª opção

$$A = -B[8,1066 - 5,3277 \exp(^\circ\text{API}/T_b(K))] \quad (6-7)$$

$$B = -0,0109 \text{ASF} \times ^\circ\text{API}^{1,8634} \quad (6-8)$$

As tabelas 6.6 e 6.7 mostram os coeficientes calculados e as diferenças obtidas no cálculo da viscosidade, respectivamente.

Tabela 6.6: Coef. A e B calculados por eqs. (6-7) e (6-8) e por dados exper.

resíduo	A_{exp}	A_{calc}	B_{exp}	B_{calc}
1	8,6128	2,9914	-3,2259	-1,1175
2	9,5913	13,3309	-3,5079	-4,8847
3	9,7887	9,2200	-3,5934	-3,3826
4	8,7278	11,6214	-3,1791	-4,2712
5	9,3486	9,1049	-3,3928	-3,3138
6	9,7551	6,8391	-3,7042	-2,5629
7	8,7485	6,5022	-3,3597	-2,4993

Tabela 6.7: Dif. médias entre mod. empírico (eqs. 6-7 e 6-8) e dados exper.

resíduo	diferença %
1	34,3
2	83,5
3	4,7
4	24,3
5	30,0
6	38,1
7	19,7
média	33,5

Nesta 3ª opção a diferença média resultante da comparação com o banco de dados de teste, já retirados os dois resíduos com $T_b > 750^\circ\text{C}$, foi de 51,9%.

Entre os três modelos apresentados acima, o que apresentou melhor resultado foi o que utilizou as equações (6-3) e (6-4). Porém analisando os valores obtidos deve-se lembrar que há limites relacionados com a temperatura média de ebulição.

Os modelos que consideraram a concentração mássica de asfaltenos nas suas equações apresentaram resultados piores. No entanto, isto não significa que a viscosidade seja independente deste parâmetro, mas somente que as equações propostas não foram capazes de representar sua influência

na reologia dos resíduos.

6.2 Método dos estados correspondentes

6.2.1 Dois fluidos de referência

O método dos estados correspondentes utilizando dois fluidos de referência proposto por Moharam e Fahim [30] (eq. 4-27) apresentou os melhores resultados entre os modelos preditivos e, além disto, a curva temperatura \times viscosidade apresentou uma forma semelhante àquela obtida com os dados experimentais. Em função do exposto acima foram modificados os fluidos de referência da eq. (4-27) e também o parâmetro de interpolação, onde foram testados o peso molecular e o fator acêntrico.

As tabelas (6.8) a (6.10) mostram os resultados obtidos para as combinações de fluidos de referência e parâmetros de interpolação. Os resultados com o par decano e 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno foram excluídos por se apresentarem muito distantes dos valores experimentais, e são apresentados os resultados relativos às combinações decano, eicosano e peso molecular (par 1), eicosano, PSU e fator acêntrico (par2) e eicosano, PSU e peso molecular (par3).

A equação empregada tem a seguinte forma:

$$\ln(\eta\xi) = \ln(\eta\xi)_{r1} + \frac{\alpha - \alpha_{r1}}{\alpha_{r2} - \alpha_{r1}} [\ln(\eta\xi)_{r2} - \ln(\eta\xi)_{r1}] \quad (6-9)$$

onde os índices subscritos $r1$ e $r2$ correspondem aos fluidos de referência, α é o parâmetro de interpolação e $\xi = V_c^{(2/3)} T_c^{(-1/2)} PM^{(-1/2)}$.

Tabela 6.8: Dif. entre método com $C_{10}H_{22}$, $C_{20}H_{42}$ e PM e dados exper.

resíduo	diferença %
1	90,0
2	65,4
3	53,9
4	43,6
5	71,7
6	49,4
7	41,6
média	59,4

Tabela 6.9: Dif. entre método com $C_{20}H_{42}$, PSU625 e w e dados exper.

resíduo	diferença %
1	78,5
2	94,5
3	93,0
4	94,9
5	97,3
6	83,3
7	68,7
média	87,2

Tabela 6.10: Dif. entre método com $C_{20}H_{42}$, PSU625 e PM e dados exper.

resíduo	diferença %
1	63,6
2	91,3
3	88,8
4	90,6
5	95,1
6	80,6
7	62,0
média	81,7

A escolha do PSU625 como um dos fluidos de referência não foi uma boa opção, e o cálculo com decano e eicosano também não apresentou resultados satisfatórios.

6.2.2

Um fluido de referência

Como foi citado no capítulo 4, Baltatu *et al.* [7] apresentaram um modelo de estados correspondentes para o cálculo da viscosidade dinâmica e condutividade térmica de frações de petróleo com o propano como fluido de referência. Seguindo o modelo desenvolvido por Ely e Hanley [12] e [13], a viscosidade é calculada por:

$$\eta_x(\rho, T) = \eta_o(\rho_o, T_o) \left(\frac{PM_x}{PM_o}\right)^{(1/2)} h_{x,o}^{(-2/3)} f_{x,o}^{(1/2)} g_{x,o} \quad (6-10)$$

onde $\eta_o(\rho_o, T_o)$ é a viscosidade do propano calculada nas condições ρ_o e T_o ,

$$g_{x,o} = 1,191014 + 157430,57 \exp \left[-0,5 \left[\frac{(\Delta k_w - 3,5311755)}{0,4906795} \right]^2 + \left[\frac{(\Delta \rho - 1,2279506)}{0,20108099} \right]^2 \right] \quad (6-11)$$

$$\rho_o = \rho h_{x,o} \quad (6-12)$$

$$T_o = T / f_{x,o} \quad (6-13)$$

$$h_{x,o} = \frac{\rho_{c,o}}{\rho_{c,x}} \phi_{x,o} \quad (6-14)$$

$$f_{x,o} = \frac{T_{c,x}}{T_{c,o}} \theta_{x,o} \quad (6-15)$$

$$\Delta k_w = 13,9 - \frac{T_b^{1/3} (^{\circ}R)}{D60} \quad (6-16)$$

$$\Delta\rho = \rho_{o,r} - 2,9 \quad (6-17)$$

Os autores recalcularam os fatores de forma $\phi_{x,o}$ e $\theta_{x,o}$ obtendo as seguintes expressões:

$$\theta_{x,o} = 1 + (\omega_x - \omega_o) [0,06354 - 0,7256 \ln(T_{r,x})] \quad (6-18)$$

$$\phi_{x,o} = \{1 + (\omega_x - \omega_o) [-0,2263 + 0,2831 \ln T_{r,x} + 0,1184 \ln(T_{r,x})^2]\} \left(\frac{Z_{c,o}}{Z_{c,x}}\right) \quad (6-19)$$

Além disto, introduziram o fator de correção $g_{x,o}$ (eq. 6-11) para melhorar o cálculo da viscosidade das frações com maior presença de aromáticos e naftênicos.

O modelo proposto a seguir utiliza as equações 6-10 a 6-19 desenvolvidas por Baltatu *et al.* [7] e faz modificações no fator de correção $g_{x,o}$. Uma vez que o fator de correção não faz parte dos fatores de forma, e portanto, não influencia na viscosidade do fluido de referência, ele se torna o mais indicado a ser modificado. O modelo original calcula viscosidades com ordens de grandeza iguais a 10^{11} .

A viscosidade do propano (η_o) é calculada segundo a eq. (6-20)

encontrada no banco de dados fornecido pelo DIPPR (Design Institute for Physical Properties). A eq. (6-20) é diferente da utilizada por Baltatu *et al.* [7], mas foi escolhida por sua simplicidade. A dependência da viscosidade com a densidade está implícita, uma vez que a pressão é constante e a densidade só varia com a temperatura. A temperatura de fusão do propano é 86 K, portanto sua viscosidade só pode ser calculada pela eq. (6-20) quando $T_o > 86$ K. A tabela (6.11) mostra a faixa de temperaturas considerada no desenvolvimento deste modelo que obedece à limitação $T_o > 86$ K.

$$\ln \eta_o(T_o) = -17156 + \frac{646250}{T_o} + 1110,1 \ln(T_o) - 7,3439 \times 10^{-8} T_o^4 \quad (6-20)$$

Tabela 6.11: Faixa de temperaturas na qual a eq. (6-10) foi empregada

resíduo	faixa de temperaturas (°C)
1	185 - 260
2	180 - 260
3	180 - 260
4	200 - 260
5	195 - 240
6	115 - 160
7	130 - 160

A equação para $g_{x,o}$ proposta por Baltatu *et al.* [7] é empírica, e portanto, sua substituição por outra equação empírica não altera os princípios do método proposto. Após diversas tentativas a eq. (6-21) foi considerada a que melhor se ajusta aos dados experimentais.

$$g_{x,o} = \exp \left[4,6724 - 0,2722 \frac{k_w}{ASF + 1} - 0,00754 T(K) \right] \quad (6-21)$$

onde

$$k_w = \frac{[1,8 T_b(K)]^{(1/3)}}{D60} \quad (6-22)$$

Foram utilizados 90 pontos experimentais, e a tabela (6.12) mostra as diferenças médias obtidas com o emprego do fator de correção descrito pela eq. (6-21).

Tabela 6.12: Dif. médias entre modelo de est. corresp. e dados exper.

resíduo	diferença %	k_w
1	50,9	12,431
2	7,1	11,619
3	6,1	11,679
4	8,9	11,934
5	1,4	11,517
6	4,2	11,736
7	16,6	12,730
média	13,6	

A tabela (6.13) mostra a diferença entre a viscosidade das frações do BDAP e a calculada pelas equações (6-10), (6-12), (6-13), (6-14), (6-15) e (6-18) a (6-22).

Tabela 6.13: Dif. entre modelo de est. corresp. e dados do BDAP

resíduo	diferença %	k_w
BDAP1	18,0	12,627
BDAP2	54,0	12,675
BDAP3	136,8	12,065
BDAP4	25,8	11,667
BDAP5	1,0	11,752
BDAP6	27,1	11,427
BDAP7	10,8	11,506
BDAP8	3,6	11,449
BDAP9	19,6	11,618
BDAP10	23,0	11,618
BDAP11	86,8	12,147
BDAP12	249,6	11,970
BDAP13	21,7	11,662
BDAP14	92,3	12,086
BDAP15	2,4	11,613
BDAP16	35,4	12,822
BDAP17	26,2	11,638
média	49,1	

A observação dos resultados da tabela (6.13) mostrou que os maiores desvios estão associados aos resíduos com o fator de caracterização de Watson (k_w) maior que 12. Um dos resíduos apresentou diferença de 250%, apesar de possuir $k_w = 11,97$, mas isto é devido à temperatura média de ebulição que é igual a $751,7^\circ\text{C}$. Calculando a diferença média do banco de dados de testes, excluindo os resíduos com $k_w > 12$ e aqueles com temperatura média de ebulição extrapolada, obtém-se 16,1% de desvio médio. As maiores diferenças na tabela (6.12) são dos resíduos 1 e 7 que apresentam k_w iguais a 12,431 e 12,73, ratificando a condição observada.

6.3

Comparação entre os modelos propostos

Os gráficos das figuras (6.1) a (6.7) mostram o ajuste dos modelos propostos (empíricos e estados correspondentes com 1 fluido de referência) às viscosidades experimentais de cada resíduo. O modelo com dois fluidos de referência não está representado nestes gráficos, porque a diferença entre os valores calculados por este modelo e os valores experimentais foi muito grande.

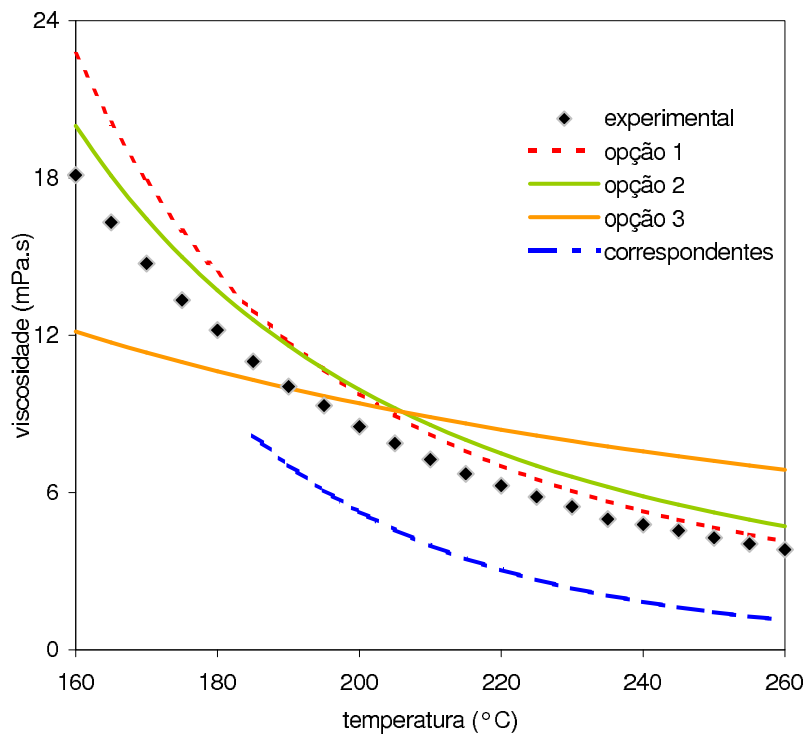


Figura 6.1: Viscosidades do resíduo 1

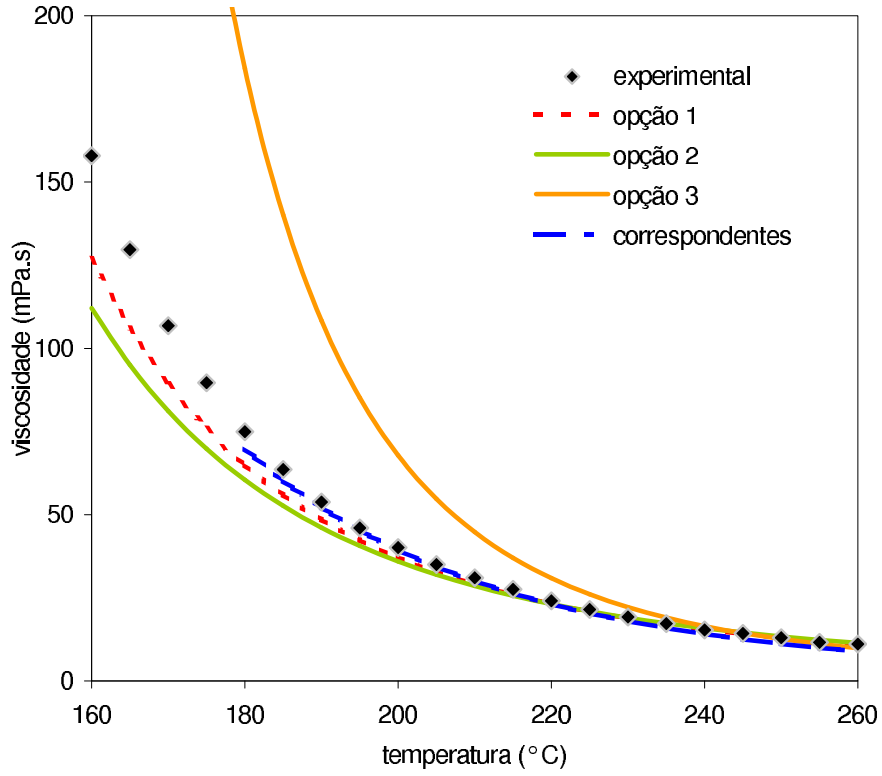


Figura 6.2: Viscosidades do resíduo 2

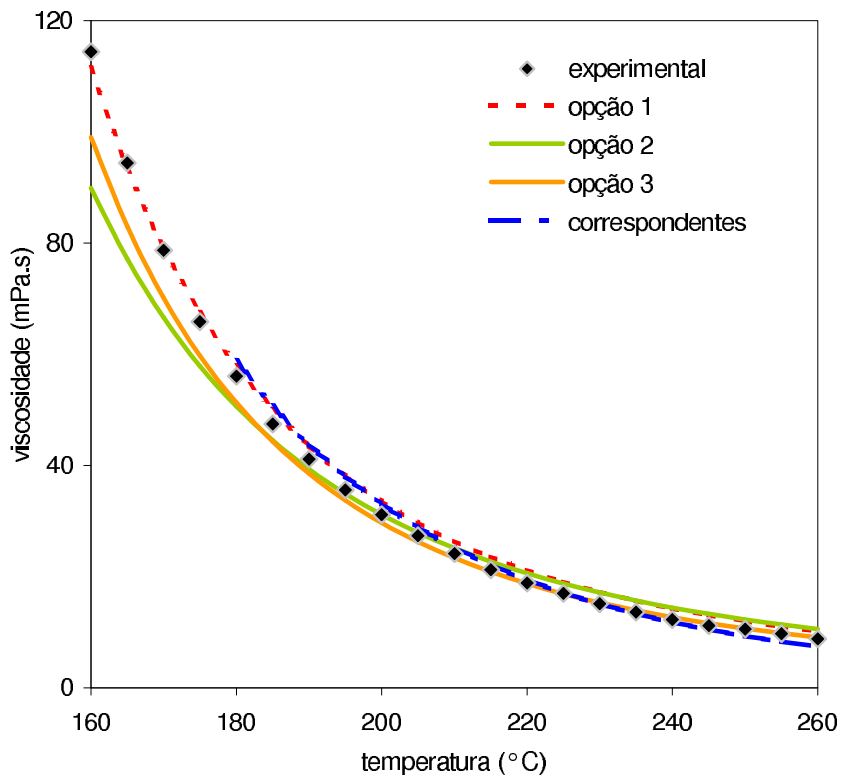


Figura 6.3: Viscosidades do resíduo 3

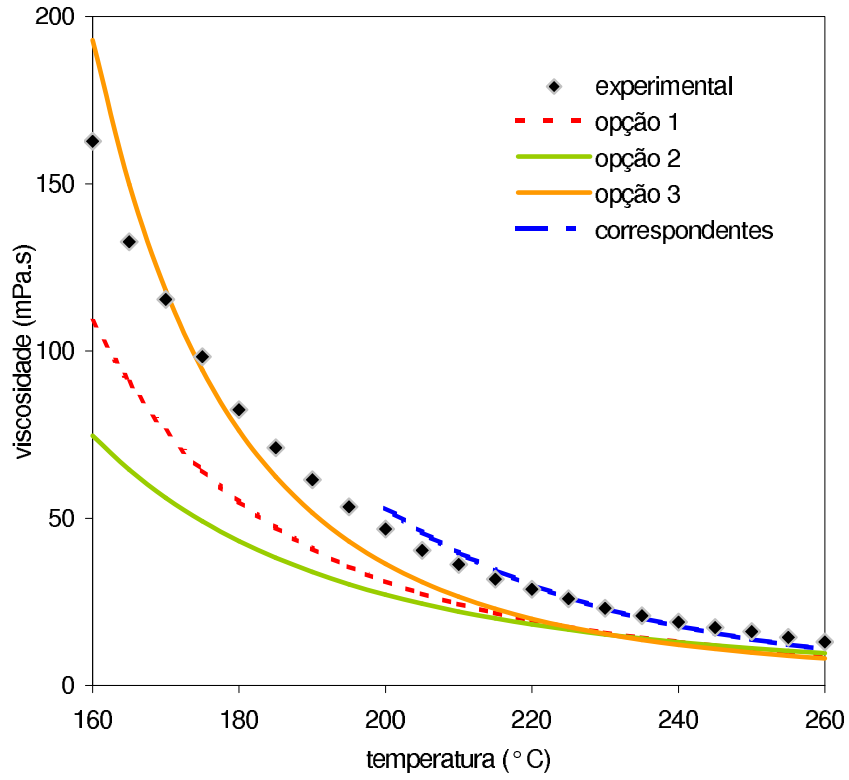


Figura 6.4: Viscosidades do resíduo 4

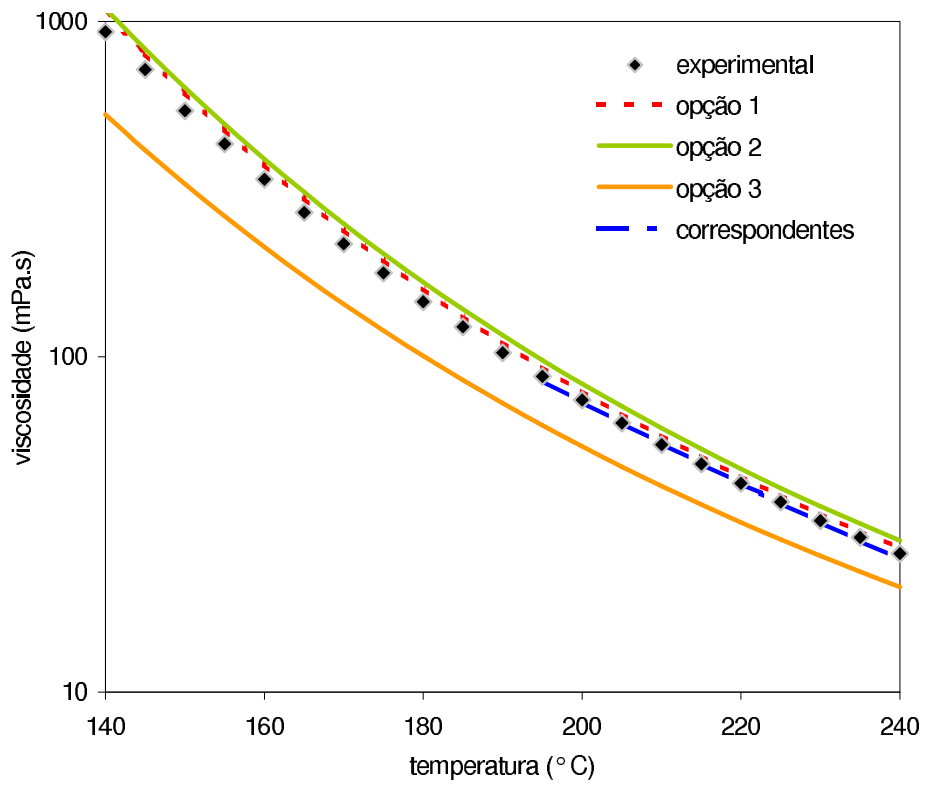


Figura 6.5: Viscosidades do resíduo 5

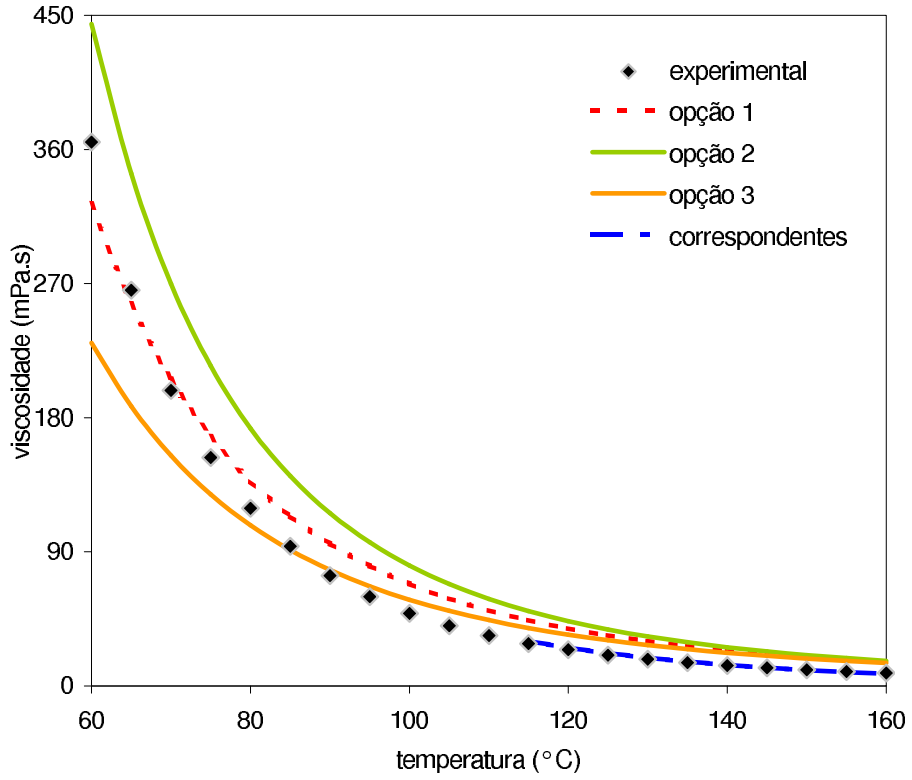


Figura 6.6: Viscosidades do resíduo 6

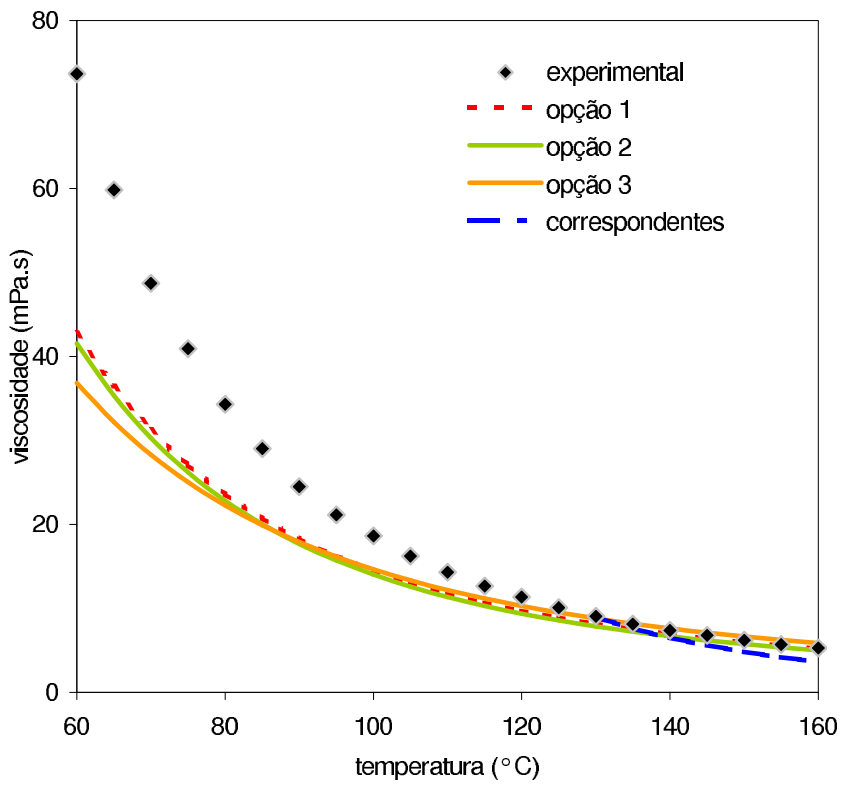


Figura 6.7: Viscosidades do resíduo 7

Os modelos empíricos e o modelo com 1 fluido de referência propostos apresentam nas suas equações coeficientes que podem ser ajustados com base em dados experimentais. O modelo de estados correspondentes com dois fluidos de referência não permite este ajuste de coeficientes, sendo possível somente a modificação dos fluidos de referência ou do parâmetro de interpolação.

A existência de coeficientes empíricos no cálculo da viscosidade de frações pesadas é importante, uma vez que sendo uma mistura indefinida, o cálculo de propriedades críticas utilizadas nos modelos pode ser problemático. Não há como afirmar que as propriedades calculadas correspondam aos valores experimentais. A substituição nos modelos propostos das propriedades críticas e do peso molecular pelas equações presentes no Apêndice A resultaria em equações de viscosidades calculadas em função da temperatura, de uma densidade, da temperatura média de ebulição e, às vezes, do teor de asfaltenos. O modelo com dois fluidos de referência seria o único a não contar com os coeficientes empíricos, e por isso, seu ajuste seria mais difícil.

A tabela (6.14) mostra as diferenças entre as viscosidades a 200° C das frações do BDAP e as calculada pelos modelos da literatura e os propostos.

Tabela 6.14: Dif. entre modelos de viscosidade e dados do BDAP

resíduo	k_w	op.1	op.2	op.3	par1	par2	par3	1 f.
BDAP 1	12,6	12	7	3	80	76	54	18
BDAP 2	12,7	32	28	19	63	82	63	54
BDAP 3	12,1	47	45	117	21	81	66	137
BDAP 4	11,7	39	45	129	76	97	95	26
BDAP 5	11,7	10	30	55	52	96	93	1
BDAP 6	11,4	0,5	4	37	79	97	95	27
BDAP 7	11,5	3	1	8	73	97	94	11
BDAP 8	11,4	37	45	34	70	97	94	4
BDAP 9	11,6	8	2	102	61	96	93	20
BDAP 10	11,6	28	36	3	74	97	95	23
BDAP 11	12,1	18	23	102	6	91	81	87
BDAP 12	11,97	110	30	77	211	95	93	250
BDAP 13	11,7	6	7	56	58	96	92	22
BDAP 14	12,1	27	20	41	23	86	73	92
BDAP 15	11,6	2	13	38	64	96	93	2
BDAP 16	12,8	49	12	25	2880	86	75	35
BDAP 17	11,6	32	21	31	53	93	87	26
média		27	22	52	232	92	84	49

Para permitir a comparação entre os modelos propostos a tabela (6.15) apresenta somente as diferenças relativas aos resíduos com $T_b < 750^\circ\text{C}$ e $k_w < 12$.

Tabela 6.15: Dif. entre modelos e dados do BDAP com $k_w < 12$ e $T_b < 750^\circ\text{C}$

resíduo	k_w	op.1	op.2	op.3	par1	par2	par3	1 f.
BDAP 4	11,7	39	45	129	76	97	95	26
BDAP 5	11,7	10	30	55	52	96	93	1
BDAP 6	11,4	0,5	4	37	79	97	95	27
BDAP 7	11,5	3	1	8	73	97	94	11
BDAP 8	11,4	37	45	34	70	97	94	4
BDAP 9	11,6	8	2	102	61	96	93	20
BDAP 10	11,6	28	36	3	74	97	95	23
BDAP 13	11,7	6	7	56	58	96	92	22
BDAP 15	11,6	2	13	38	64	96	93	2
BDAP 17	11,6	32	21	31	53	93	87	26
média		17	20	49	66	96	93	16

Entre os modelos propostos, os melhores resultados foram apresentados pelo método de estados correspondentes com 1 fluido de referência. Este também foi o método que se ajustou melhor aos dados experimentais no cálculo dos coeficientes empíricos.

Este modelo permite que viscosidades de frações pesadas de petróleo sejam calculadas através de suas propriedades (densidade, temperatura média de ebulição e teor de asfaltenos), o que antes não era possível.

7 Conclusão

O presente trabalho fez um estudo sobre o comportamento reológico das frações pesadas de petróleo. As amostras de frações pesadas utilizadas foram resíduos atmosféricos e resíduos de vácuo. Estes resíduos foram obtidos diretamente das unidades de destilação das refinarias e o estudo foi feito com as amostras originais, ou seja, não foram adicionados solventes ou quaisquer outros compostos que pudessem alterar suas características.

Estas amostras foram caracterizadas através dos seguintes ensaios: determinação da densidade, destilação simulada, determinação do teor de asfaltenos e análise SARA. Os dados deste último ensaio infelizmente não foram utilizados neste trabalho.

A medição da viscosidade dinâmica foi realizada em um viscosímetro. As temperaturas de medição estavam compreendidas entre 60°C e 160°C para os resíduos atmosféricos e 160°C e 260°C para os resíduos de vácuo. As altas temperaturas implicaram na criação de um procedimento de medição de viscosidade, para minimizar a influência da transferência de calor.

A comparação entre os dados experimentais e as viscosidades calculadas por modelos disponíveis na literatura mostrou que estes modelos não são capazes de prever a viscosidade em função de propriedades do resíduo. Foram, portanto, propostos alguns modelos de cálculo de viscosidade, que

foram testados com dados obtidos no Banco de Dados de Avaliação de Petróleo da PETROBRAS.

A aplicação e o desempenho dos modelos existentes e dos modelos propostos mostram que há necessidade de coeficientes empíricos no cálculo da viscosidade de frações pesadas, pois a composição da mistura é heterogênea, e a influência de cada família de compostos na viscosidade não pode ser determinada.

O resultado final mostrou que o modelo de estados correspondentes utilizando o propano como fluido de referência e com um fator de correção empírico é capaz de prever a viscosidade de frações pesadas com diferenças médias de 16 %. Este modelo é bastante promissor e consideravelmente melhor que os disponíveis.

Há diversas linhas de pesquisa a seguir a partir deste ponto:

O cálculo de uma propriedade através de uma equação com coeficientes empíricos é tão mais confiável quanto maior for a sua base de dados. Pesquisar resíduos diferentes e ampliar o conjunto de amostras para cálculo dos coeficientes, assim como o conjunto de resíduos utilizados para teste, seria muito importante para aumentar a precisão do modelo.

A análise das famílias de compostos através do método SARA não foi utilizada neste trabalho, e seus dados poderiam ser aproveitados na construção de outros modelos de viscosidade.

A mistura de diferentes resíduos é comumente realizada em tanques das refinarias. Existem regras de cálculo de viscosidade de misturas, mas um estudo destas regras seria importante para determinar sua aplicabilidade às frações pesadas de petróleo.

Os dados experimentais foram obtidos à pressão atmosférica, mas as pressões de operação dos resíduos varia desde pressões abaixo da atmosférica na torre de destilação a vácuo até pressões bem acima desta no percurso pela bateria de trocadores de calor. Portanto poderia ser feito um trabalho de medição de viscosidade em um equipamento com pressões diferentes da atmosférica, além da presença de uma atmosfera inerte, que também pode ter influências.

Bibliografia

- [1] ALLAN, J. M.; TEJA, A. S.. **Correlation and prediction of viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69(4):986–991, 1991.
- [2] AMIN, M. B.; MADDOX, R. N.. **Estimation of viscosity versus temperature.** Hydrocarbon Process, 59:131–135, 1980.
- [3] API. **Technical data book.** 2001.
- [4] ASTM. **Standard test method for viscosity-temperature chart for liquid petroleum products.** ASTM International.
- [5] ASTM. **Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (pycnometer method).** ASTM International.
- [6] ASTM. **Standard test method for determination of asphaltene (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products.** ASTM International.
- [7] BALATU, M. E.; CHONG, R. A.; HUBER, M. L. ; LAESECKE, A.. **Transport properties of petroleum fractions.** International Journal of Thermophysics, 20(1):85–95, 1999.

- [8] BEGGS, H. D.; ROBINSON, J. R.. **Estimating the viscosity of crude oil systems**. Journal of Petroleum Technology, p. 1140–1141, September 1975.
- [9] BEG, S. A.; AMIN, M. B. ; HUSSAIN, I.. **Generalized kinematic viscosity-temperature correlation for undefined petroleum fractions**. The Chemical Engineering Journal, 38:123–136, 1988.
- [10] BIPM; IEC; IFCC; ISO; IUPAC; IUPAP ; OIML. **Guia para a expressão da incerteza de medição**. ABNT e INMETRO, 1998.
- [11] ELSHARKAWY, A. M.; HASSAN, S. A.; HASHIM, Y. S. K. ; FAHIM, M. A.. **New compositional models for calculating the viscosity of crude oils**. Industrial Engineering Chemistry Research, 42:4132–4142, 2003.
- [12] ELY, J. F.; HANLEY, H. J. M.. **Prediction of transport-properties. 1. viscosity of fluids and mixtures**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 20:323–332, 1981.
- [13] ELY, J. F.; HANLEY, H. J. M.. **Prediction of transport-properties. 2. thermal-conductivity of pure fluids and mixtures**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 22:90–97, 1983.
- [14] AMINU, M. O.; ELLIOTT, J. A. W.; MCCAFFREY, W. C. ; GRAY, M. R.. **Fluid properties at coking process conditions**. Ind. Eng. Chem. Res., 43:2929–2935, 2004.

- [15] GRAY, M. R.; ELLIOTT, J. A. W. ; MCCAFFREY, W. C.. **Measurement of vacuum residue and asphaltene fluid properties at process conditions.** Journal of the Japan Petroleum Institute, 48(4):181–188, 2005.
- [16] GUO, X.-Q.; SUN, C.-Y.; RONG, S.-X.; CHEN, G.-J. ; GUO, T.-M.. **Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids.** Journal of Petroleum Science and Engineering, 30:15–27, 2001.
- [17] HANLEY, H. J. M.. **Prediction of the viscosity and thermal conductivity coefficients of mixtures.** Cryogenics, p. 643–651, November 1976.
- [18] HILDEBRAND, J. H.. **Motion of molecules in liquids - viscosity and diffusivity.** Science, 174:490, 1971.
- [19] INCROPERA, F. P.; WITT, D. P.. **Fundamentos de transferência de calor e massa.** LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992.
- [20] ISO. **Crude petroleum and petroleum products - determination of density - oscillating u-tube method.** International Organization for Standardization, 2001.
- [21] JOHNSON, S. E.; SVRCEK, W. Y. ; MEHROTRA, A. K.. **Viscosity prediction of athabasca bitumen using the extended principle of corresponding states.** Industrial Engineering Chemistry Research, 26:2290–2298, 1987.

- [22] KARTOATMODJO, T.; SCHMIDT, Z.. **Large data bank improves crude physical property correlations.** Oil & Gas Journal, 92(27):51–55, 1994.
- [23] KESLER, M. G.; LEE, B. I.. **Improve prediction of enthalpy of fractions.** Hydrocarbon Processing, 55:153–158, 1976.
- [24] KIMOTHI, S. K.. **The uncertainty of measurements: physical and chemical metrology: impact and analysis.** 2002.
- [25] LEACH, J. W.; CHAPPELEAR, P. S. ; LELAND, T. W.. **Use of molecular shape factors in vapor-liquid equilibrium calculations with the correspondig states principle.** AIChE Journal, p. 568–576, July 1968.
- [26] LI, S.; LIU, C.; QUE, G.; LIANG, W. ; YAJIE, Z.. **Colloidal structures of three chinese petroleum vacuum residues.** Fuel, 75(8):1025–1029, 1996.
- [27] LI, S.; LIU, C.; QUE, G. ; LIANG, W.. **Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition.** Journal of Petroleum Science and Engineering, 22:37–45, 1999.
- [28] MEHROTRA, A. K.. **A generalized viscosity equation for pure heavy hydrocarbons.** Industrial Engineering Chemistry Research, 30:420–427, 1991.
- [29] MEHROTRA, A. K.; MONNERY, W. D. ; SVRCEK, W. Y.. **A review of practical calculation methods for the viscosity of**

- liquid hydrocarbons and their mixtures.** Fluid Phase Equilibria, 117:344–355, 1996.
- [30] MOHARAM, H. M.; FAHIM, M. A.. **Prediction of viscosity of heavy petroleum fractions and crude oils using a corresponding states method.** Industrial Engineering Chemistry Research, 34:4140–4144, 1995.
- [31] MONNERY, W. D.; SVRCEK, W. Y. ; MEHROTRA, A. K.. **Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 73:3–40, 1995.
- [32] OZDOGAN, S.; YUCCEL, H. G.. **Correlation towards prediction of petroleum fraction viscosities: a semi-theoretical approach.** Fuel, 79:1209–1214, 2000.
- [33] PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A.; CHRISTENSEN, P. L. ; THOMASSEN, P.. **Viscosity of crude oils.** Chemical Engineering Science, 39(6):1011–1016, 1984.
- [34] PEREIRA, R. C. L.. **Procedimento para detalhamento composicional de óleo na estimação de propriedades.** Dissertação de Mestrado - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- [35] QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K. ; STENBY, E. H.. **The friction theory (*f-theory*) for viscosity modeling.** Fluid Phase Equilibria, 169:249–276, 2000.

- [36] QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ANDERSEN, S. I. ; CREEK, J.. **Density and viscosity modeling and characterization of heavy oils.** Energy & Fuels, 19:1314–1318, 2005.
- [37] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. ; POLING, B. E.. **The properties of gases and liquids.** McGraw-Hill, April 1987.
- [38] RIAZI, M. R.; AL-OTAIBI, G. N.. **Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems.** Fuel, 80:27–32, 2001.
- [39] RIAZI, M. R.. **Characterization and properties of petroleum fractions.** ASTM, January 2005.
- [40] ROWLINSON, J. S.; WATSON, I. D.. **The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures - 1. the principle of corresponding states and its extensions.** Chemical Engineering Science, 24:1565–1574, 1969.
- [41] SHEU, E. Y.. **Petroleum asphaltene - properties, characterization, and issues.** Energy & Fuels, 16:74–82, 2002.
- [42] SPENCER, C.; ADLER, S. A.. **A critical review of equations for predicting saturated liquid density.** Journal of Chemical Engineering Data, 23:81–89, 1978.
- [43] STORM, D. A.; BARRESI, R. J. ; DECANIO, S. J.. **Colloidal nature of vacuum residue.** Fuel, 70:779–782, 1991.
- [44] STORM, D. A.; BARRESI, R. J. ; SHEU, E. Y.. **Rheological study of ratawi vacuum residue in the 298-673 k temperature range.** Energy & Fuels, 9:168–176, 1995.

- [45] SVRCEK, W. Y.; MEHROTRA, A. K.. **One parameter correlation for bitumen viscosity**. Chemical Engineering Research and Design, 66:323–327, 1988.
- [46] TEJA, A. S.; RICE, P.. **Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures**. Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 20:77–81, 1981.
- [47] TEJA, A. S.; THURNER, P. A. ; PASUMARTI, B.. **Calculation of transport properties of mixtures for synfuels process design**. Industrial Engineering Chemistry Design Development, 24:344–349, 1985.
- [48] TWU, C. H.. **An internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions**. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design & Development, 24(4):1289–1293, 1985.
- [49] WIEHE, I. A.; LIANG, K. S.. **Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules**. Fluid Phase Equilibria, 117:201–210, 1996.

8 Apêndice A

8.1 Equações de Riazi-Daubert para prop. críticas e peso molecular

Temperatura crítica - T_c (K)

$$T_c = 35,9413 \exp[-6.9 \times 10^{-4} T_b - 1,4442 D60 + 4,91 \times 10^{-4} T_b D60]$$

$$T_b^{0,7293} D60^{1,2771} \quad (8-1)$$

Pressão crítica - P_c (bar)

$$P_c = 6,9575 \exp[-1,35 \times 10^{-2} T_b - 0,3129 D60 + 9,174 \times 10^{-3} T_b D60]$$

$$T_b^{0,6791} D60^{-0,6807} \quad (8-2)$$

Volume crítico - V_c (cm³/mol)

$$V_c = 6,2 \times 10^{10} \exp[-7,58 \times 10^{-3} T_b - 28,5524 D60 + 1,172 \times 10^{-2} T_b D60]$$

$$T_b^{1,20493} D60^{17,2074} \quad (8-3)$$

Peso molecular (PM)

$$PM = 42,965 \exp[2,907 \times 10^{-4} T_b - 7,78712 D60 + 2,08476 \times 10^{-3} T_b D60]$$

$$T_b^{1,26007} D60^{4,98308} \quad (8-4)$$

8.2**Cálculo da massa específica (ρ)**

$$\rho = 1000 \frac{PM}{VL} \quad (8-5)$$

$$VL = \frac{R T_c}{P_c} Z_{RA}^{\frac{nr}{nz}} \quad (8-6)$$

$$nr = 1 + \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7} \quad (8-7)$$

$$nz = 1 + \left(1 - \frac{288,7}{T_c}\right)^{2/7} \quad (8-8)$$

$$Z_{RA} = \frac{PM P_c}{0,999 D60 R T_c} \quad (8-9)$$

$$R = 83,14 \frac{cm^3 \text{ bar}}{mol K}$$

8.3

Fator acêntrico (ω) segundo a definição de Kesler-Lee

$$\omega = \left(-\frac{\ln(P_c)}{1,01325} - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln(T_{br}) - 0,169347 T_{br}^6 \right) /$$

$$(15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \ln(T_{br}) + 0,43577 T_{br}^6)$$

se $T_{br} \leq 0,8$

$$\omega = -7,904 + 0,1352 k_w - 0,007465 k_w^2 + 8,359 T_{br} +$$

$$\frac{1,408 - 0,01063 k_w}{T_{br}} \quad (8-10)$$

se $T_{br} > 0,8$

onde

$T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$ é a temperatura de ebulição reduzida

9

Apêndice B

9.1

Simulação numérica

Com o objetivo de verificar a influência da velocidade de rotação do cilindro do viscosímetro na transferência de calor, foi feita uma simulação dos fenômenos envolvidos utilizando o programa CFX. Foi construída uma geometria com as mesmas dimensões do equipamento real, e a partir desta foi gerada uma malha. Foram resolvidas as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia para o fluido. As hipóteses feitas são as seguintes:

- material do equipamento - aço inoxidável AISI 304
- fluido - óleo de máquina com propriedades descritas no Apêndice A de Incropera e Witt [19]
- interface fluido - ar com coeficiente de película fixo ($h = 50 \text{ W/m}^2\text{K}$)
- sem deslizamento nas paredes e na interface fluido - ar
- condição de contorno na parede do copo - temperatura fixa de 100°C
- temperatura do ar igual a 25°C
- condução de calor no cilindro imerso no fluido

O problema foi resolvido como sendo um caso transiente, onde as condições iniciais são o fluido sem movimento na temperatura de 25°C. As rotações do cilindro consideradas foram: 50, 100 e 150 rpm. Estes são valores típicos do teste com óleo padrão.

A solução é considerada convergida quando os resíduos são menores que 10^{-6} .

Os resultados obtidos são qualitativos somente, e servem somente para indicar uma tendência, uma vez que não foi feito um teste de malhas, e o coeficiente de película se manteve fixo.

As figuras (9.1) e (9.2) mostra o perfil de temperaturas no caso com rotação igual a 100 rpm.

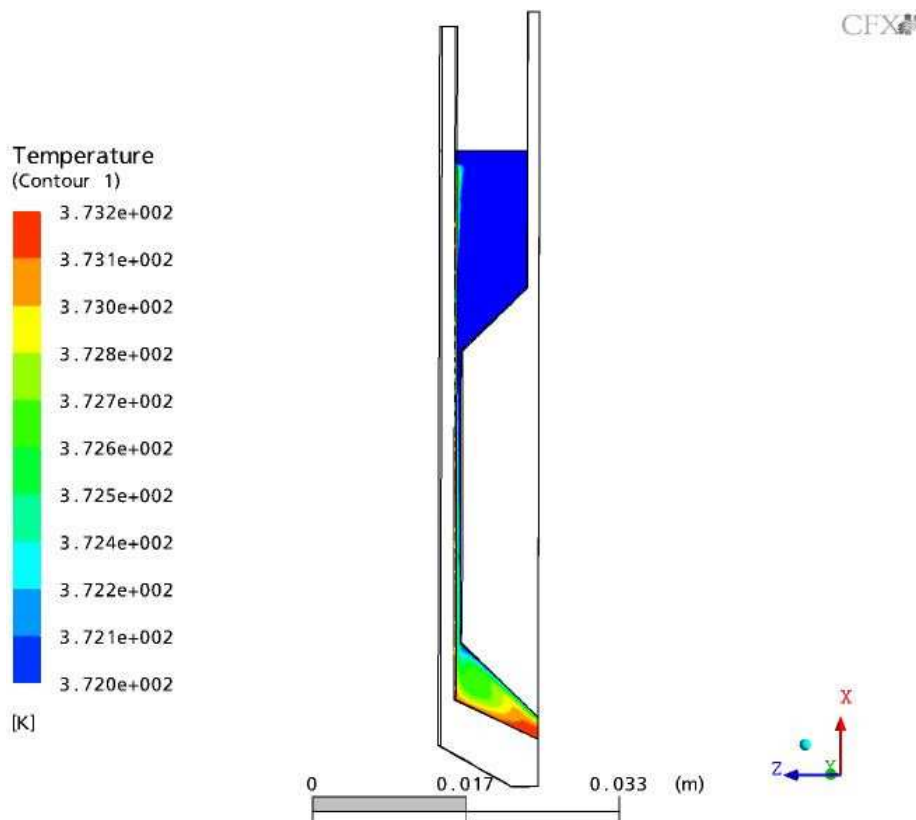


Figura 9.1: Perfil de temperaturas do fluido a 100 rpm

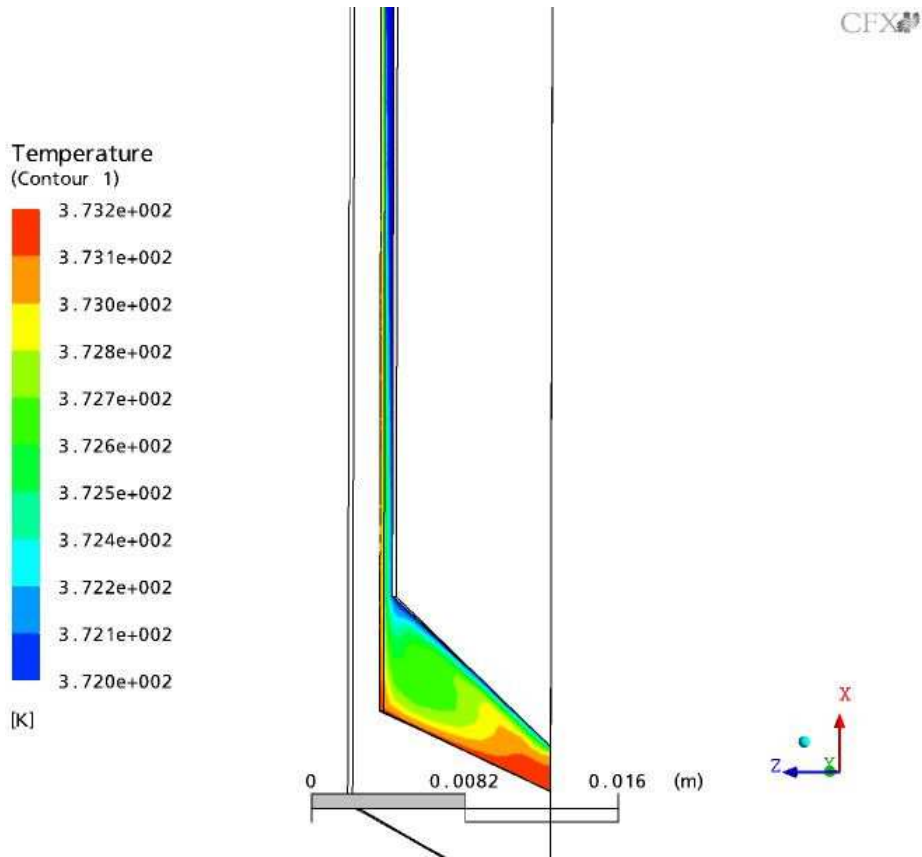


Figura 9.2: Perfil detalhado de temperaturas do fluido a 100 rpm

As figuras (9.3) e (9.4) mostram o perfil de temperaturas no caso com rotação igual a 150 rpm.

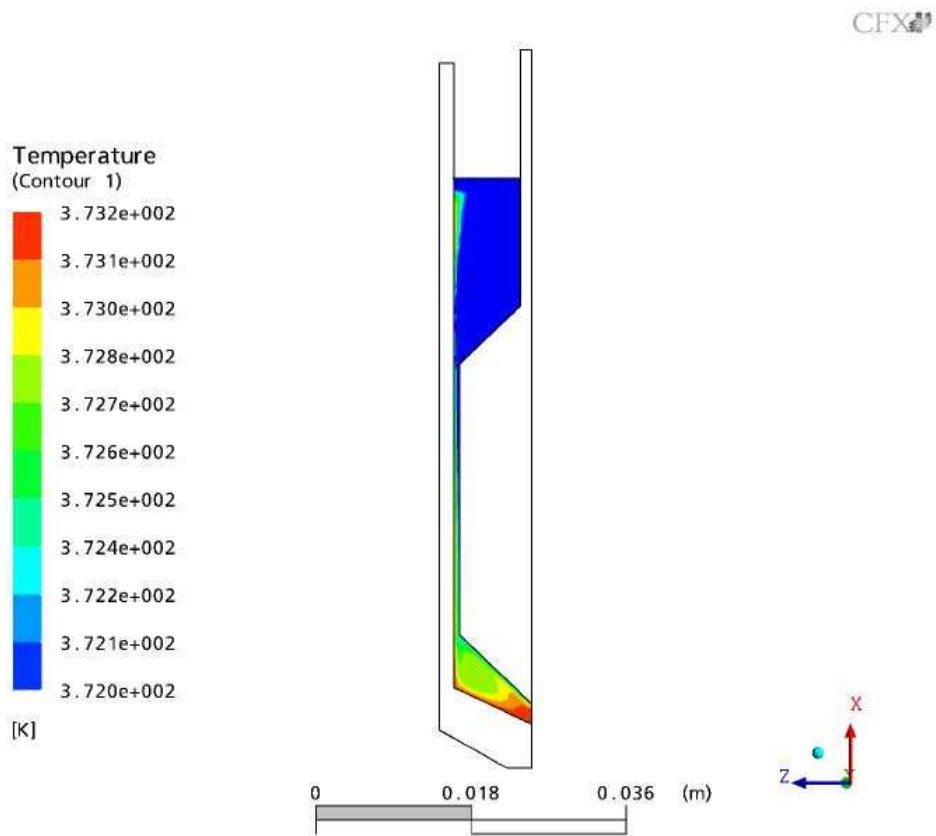


Figura 9.3: Perfil de temperaturas do fluido a 150 rpm

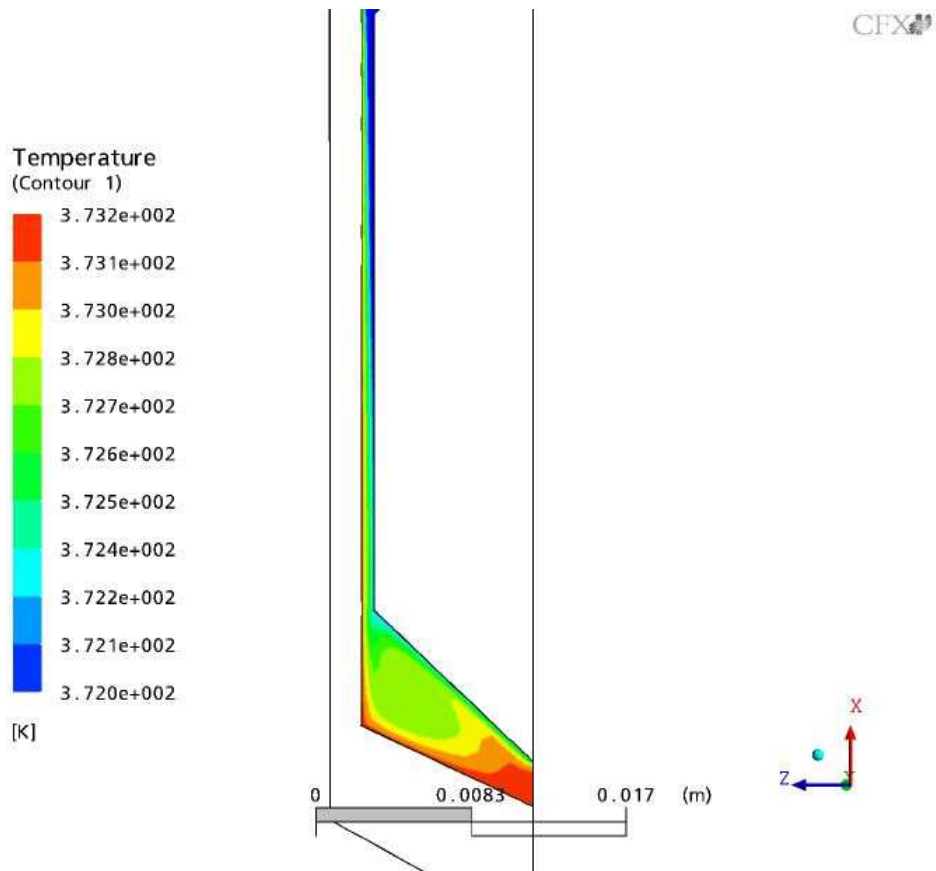


Figura 9.4: Perfil detalhado de temperaturas do fluido a 150 rpm

Os perfis de temperatura mostram que na maior rotação (150 rpm) as temperaturas em torno do cilindro são menores, e conseqüentemente a viscosidade é maior.

Os resultados desta simulação apresentam a mesma tendência observada experimentalmente, ou seja, a rotação do cilindro influencia na transferência de calor.