



Dissertação de Mestrado

**PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS A PARTIR DE
PETRÓLEO CONTENDO COMPONENTES LEVES EM
ALTAS PRESSÕES**

Vinicius Menez da Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares D. Sc.

Heloísa Lajas Sanches D. Sc.

Rio de Janeiro

2013

Precipitação de Parafinas a Partir de Petróleo Contendo Componentes Leves em Altas Pressões

Vinicius Menez da Silva

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares (Orientador), D.Sc.

Prof. Heloísa Lajas Sanches (Orientador), D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. (EQ-UFRJ)

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D. Sc. (IQ-UERJ)

Rogério Oliveira Espósito, D. Sc. (PETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ-Brasil

2013

Silva, Vinicius Menez da

Precipitação de Parafinas a Partir de Petróleo Contendo Componentes Leves em Altas Pressões – Rio de Janeiro, 2013.

xvi, 99 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química (EQ), Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Frederico Wanderlei Tavares (Dsc.)
Heloísa Lajas Sanches (Dsc.)

1. Precipitação de Parafinas 2. Equilíbrio Vapor-líquido-multisólido. 3. *Splitting* – Teses. I. Tavares, Frederico Wanderlei. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

*Para a minha família, pelo
apoio na conclusão deste
trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por fornecer toda a saúde e força necessárias para a conclusão das disciplinas e desta dissertação de mestrado.

Em segundo, a toda a minha família, por todo o suporte dado em todas as etapas da minha vida, fazendo ser possível o meu ingresso na Universidade Federal do Rio de Janeiro para a realização do curso de Engenharia Química e a realização desta dissertação de mestrado.

Agradeço também, aos meus amigos, Leonardo Lacerda Pinto, Ricardo Gomes, Natalia Ladeira e Thalyta Spitz pela ajuda e incentivo durante a realização das disciplinas e durante o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus colegas da Gerência de Engenharia de Projetos do Abastecimento e Gás e Energia, do Centro de Pesquisas da PETROBRAS, em especial a Victor Rolando Ruiz Ahón, pelo grande auxílio e incentivo durante todo o mestrado.

Ao pesquisador Juan-Carlos M. Escobar-Remolina, por ter enviado dados experimentais de grande importância no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Frederico e Heloísa, pela orientação e sugestões dedicadas à elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

RESUMO

MENEZ DA SILVA, Vinicius. Precipitação de Parafinas a Partir de Petróleo Contendo Componentes Leves em Altas Pressões. Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Heloísa Lajas Sanches. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

As correntes de petróleo contêm parafinas pesadas que podem precipitar em baixas temperaturas, o que pode ocasionar muitos problemas na produção e transporte de hidrocarbonetos fluidos. Desta forma, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos que possam prever as condições nas quais as parafinas precipitam é importante para a indústria do petróleo. Sendo assim, apresenta-se o estudo de um modelo termodinâmico multisólido para precipitação de parafinas a partir de petróleos que contenham ou não componentes leves, considerando uma ampla faixa de pressão e temperatura. A modelagem termodinâmica utilizada é baseada na hipótese de que a parafina precipitada é formada por diversas fases sólidas, com cada fase sólida sendo constituída por um componente puro. Diferentemente do modelo multisólido original, o modelo estudado neste trabalho também considera a formação da fase vapor em seus cálculos. A equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada para o cálculo das fugacidades das fases líquida e vapor. A fugacidade de cada componente sólido puro foi calculada a partir da fugacidade do líquido puro e de propriedades de fusão para cada composto. Os dados experimentais dos óleos estudados contêm frações indefinidas, como C_{10+} , C_{20+} ou C_{n+} . Este tipo de fração passou por uma etapa de caracterização, composta por um processo de fracionamento em pseudocomponentes (*Splitting*) e determinação da quantidade de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos relativos a cada pseudocomponente. O modelo estudado neste trabalho apresentou boas previsões para a quantidade de parafina precipitada e para a temperatura de início de precipitação (WAT), quando comparado com dados experimentais e resultados de outros trabalhos. O modelo foi capaz de prever os efeitos de pressão e de leves sobre a quantidade de parafinas precipitada e sobre a WAT, apesar de sua sensibilidade ao procedimento de caracterização utilizado.

PALAVRAS CHAVE

Precipitação de Parafinas, Equilíbrio Vapor-líquido-multisólido, WAT, *Splitting*, Análise PNA

ABSTRACT

MENEZ DA SILVA, Vinicius. Precipitação de Parafinas a Partir de Petróleo Contendo Componentes Leves em Altas Pressões. Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Heloísa Lajas Sanches. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Petroleum streams contain heavy paraffins that may form solid phases at low temperatures. Paraffin precipitation commonly causes several problems in production and transportation of hydrocarbon fluids. The development of thermodynamic models that predict the conditions under which paraffins may precipitate is an important issue for the petroleum industry. Therefore, this work presents the study of a multisolid thermodynamic model for paraffin precipitation in petroleum fluids at dead and live conditions, considering a wide range of pressure and temperature. The thermodynamic modelling is based on the hypothesis that precipitated paraffin consists of several solid phases, with each solid phase being formed by a pure component. Unlike the original multisolid model, the model studied in this work also considers the formation of vapor phase on its calculations. The fugacities of liquid and vapor phases were calculated with the Peng-Robinson equation of state. The fugacity of each solid pure component was estimated from the fugacity as pure liquid and from the melting properties of each compound. Experimental data regarding the oils studied refers to indefinite fractions such as C_{10+} , C_{20+} or C_{n+} . This kind of fraction went through a characterization process, which consists of a splitting step and a distribution step. Firstly, the fraction is splitted into several pseudocomponents; secondly, the pseudocomponents are divided into paraffinic, naphthenic and aromatic amounts. The amount of precipitated paraffins and the wax appearance temperature (WAT) calculated with this model are in agreement with experimental data and are slightly more accurate than those predicted by earlier works. This model was able to predict the effects of pressure and of the presence of light components on the amount of precipitated paraffin and the WAT, although it is very sensitive to the characterization process.

KEY WORDS

Paraffin (Wax) Precipitation, Vapor-liquid-multisolid Equilibria, WAT, Splitting, PNA Analysis

LISTA DE SIGLAS

PNA	Parafina (P), Naftênico (N) e Aromático (A)
TBP	<i>True Boiling Point</i>
UNIFAC	<i>Universal Functional Group Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>
WAT	<i>Wax Appearance Temperature</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

A	Parâmetro da correlação de Pan <i>et al.</i> (1997) para a pressão crítica das espécies P, N e A, com massas molares maiores que 300 g/mol
a	Parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson (1976) ou parâmetro da correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1995)
$A\%$	Percentual molar de aromáticos em um determinado pseudocomponente
a_m	Parâmetro a de mistura da equação de estado de Peng-Robinson (1976)
B	Parâmetro da correlação de Pan <i>et al.</i> (1997) para a pressão crítica das espécies P, N e A, com massas molares maiores que 300 g/mol
b	Parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson (1976) ou parâmetro da correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1995)
b_m	Parâmetro b de mistura da equação de estado de Peng-Robinson (1976)
C	Número total de Componentes ou Parâmetro da correlação de Pan <i>et al.</i> (1997) para a pressão crítica das espécies P, N e A, com massas molares maiores que 300 g/mol
c	Parâmetro da correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1995)
CH	Relação carbono hidrogênio
C_N	Número de átomos de carbono
cp_i^L	Capacidade calorífica do componente i na fase líquida
cp_i^S	Capacidade calorífica do componente i na fase sólida
C_s	Número de componentes precipitados
$d_i^{60/60}$	Densidade 60°F/60°F do pseudocomponente i
$d_{C_{n+}}^{60/60}$	Densidade 60°F/60°F da fração C_{n+}
F	Quantidade total da carga
$f_i^L(T, P, \underline{x}^L)$	Fugacidade do componente i na fase líquida a T e P
$f_i^S(T, P, \underline{x}^S)$	Fugacidade do componente i na fase líquida a T e P

$f_{Puro,i}^L(T,P)$	Fugacidade do componente i puro na fase líquida a T e P
$f_{Puro,i}^S(T,P)$	Fugacidade do componente i puro na fase sólida a T e P
k	Parâmetro para o cálculo da variável α da equação de estado de Peng-Robinson (1976)
K_i^{VL}	Constante de equilíbrio líquido-vapor do componente i
K_i^{SL}	Constante de equilíbrio sólido-líquido do componente i
k_{ij}	Parâmetro de interação binária entre o componente i e o componente j
K_w	Fator de caracterização de Watson
L	Quantidade total de líquido
m	Parâmetro definido no trabalho de Riazi e Daubert (1986)
$M_{C_{n+}}$	Massa molar média experimental da fração C_{n+}
$M_{C_{n+}}^*$	Massa molar média da fração C_{n+} calculada após o <i>Splitting</i>
M_i	Massa molar do componente i
M_{Np}	Massa molar da última fração gerada no <i>Splitting</i>
N	Número de Componentes
NC	Número de Carbonos
n_j	Número de mols de cada componente precipitado j
Np	Número de pseudocomponentes gerados com o <i>Splitting</i>
$N\%$	Percentual molar de naftênicos em um determinado pseudocomponente
P	Pressão do sistema
P_c	Pressão crítica
P_i^f	Pressão de fusão do componente i
$p(M)$	Função densidade de probabilidade
$P\%$	Percentual molar de parafinas em um determinado pseudocomponente
R	Constante universal dos gases ideais
RI	Refratividade interceptada
S	Densidade 60°F/60°F ou quantidade total da fase sólida
T	Temperatura do sistema
T_{bi}	Temperatura de ebulição do componente i

T_c	Temperatura crítica
T_i^f	Temperatura de fusão do componente i
T_r	Temperatura reduzida
V	Quantidade total de vapor
\bar{V}	Volume molar do sistema
v_i	Fração volumétrica do componente i
v_i^L	Volume molar do componente i na fase líquida
v_i^S	Volume molar do componente i na fase sólida
W	Pesos da quadratura Gaussiana
X	Funções variáveis da quadratura Gaussiana
\underline{x}^L	Vetor com as frações molares dos componentes no líquido
\underline{x}^S	Vetor com as frações molares dos componentes no vapor
x_i^L	Fração molar do componente i no líquido
x_i^S	Fração molar do componente i no sólido
x_i^P	Fração molar do componente precipitado i no líquido
y_i	Fração molar do componente i no vapor
y_i^P	Fração molar do componente precipitado i no vapor
\underline{z}	Vetor com as frações molares dos componentes na alimentação
$z_{C_{n+}}$	Fração molar da fração C_{n+}
z_i	Fração molar do componente i na alimentação

Símbolos Gregos

α	Parâmetro para o cálculo da variável a da equação de estado de Peng-Robinson, ou parâmetro para o cálculo do $\Delta c p_i$ pela correlação de Pedersen <i>et al.</i> (1991), ou parâmetro que define a forma da distribuição gama
β	Parâmetro para o cálculo do $\Delta c p_i$ pela correlação de Pedersen <i>et al.</i> (1991), ou parâmetro da função gama, ou fração vaporizada do sistema
β_i^P	Fração molar de cada fase sólida precipitada em relação a quantidade total F
Γ	Função gama
γ_i^L	Coefficiente de atividade do componente i no líquido
γ_i^S	Coefficiente de atividade do componente i no sólido
$\Delta c p_i$	Capacidade calorífica de fusão do componente i
$\Delta h_{i,Won}^f$	Entalpia de fusão calculada pela correlação de Won (1986)
Δh_i^f	Entalpia de fusão do componente i
Δh_i	Variação molar de entalpia entre a fase líquida e a fase sólida do componente i no equilíbrio
ΔS_i	Variação molar de entropia entre a fase líquida e a fase sólida do componente i no equilíbrio
$\Delta \mu_i$	Variação do potencial químico entre a fase líquida e a fase sólida do componente i no equilíbrio
δ	Parâmetro de solubilidade de mistura
δ_i^L	Parâmetro de solubilidade do componente i no líquido
δ_i^S	Parâmetro de solubilidade do componente i no sólido
η	Massa molar mínima esperada na fração C_{n+}
θ_∞	Parâmetro da correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1995)
$\mu_i^L(T, P, \underline{x}^L)$	Potencial químico do componente i no líquido a T e P
$\mu_i^S(T, P, \underline{x}^S)$	Potencial químico do componente i no sólido a T e P
$\mu_{Puro,i}^L(T, P)$	Potencial químico do componente i puro no estado líquido a T e P

$\mu_{Puro,i}^S(T, P)$	Potencial químico do componente i puro no estado sólido a T e P
$\phi_i^L(P, T, \underline{x}^L)$	Coeficiente de fugacidade do componente i no estado líquido a T e P
$\phi_i^V(P, T, y)$	Coeficiente de fugacidade do componente i no estado sólido a T e P
$\phi_{i,Puro}^L(P, T)$	Coeficiente de fugacidade do componente i puro no estado líquido a T e P
ψ_i	Número de átomos de carbono do componente i
Ω	Parâmetro para o cálculo do <i>Splitting</i> utilizando os pontos de quadratura gaussiana
Ω_i	Volume do componente i
w	Fator acêntrico

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-SEVERIDADE DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS (ZHU <i>ET AL.</i> , 2008).....	3
FIGURA 2-ENTUPIMENTO DE UMA TUBULAÇÃO NA PLATAFORMA C NO MAR DO NORTE (LABES-CARRIER <i>ET AL.</i> , 2002)	4
FIGURA 3- DIAGRAMA RELACIONANDO $\mu_{Puro,i}^S(T,P)$ E $\mu_{Puro,i}^L(T,P)$	10
FIGURA 4- CLASSIFICAÇÃO PARA OS MODELOS TERMODINÂMICOS DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS.....	15
FIGURA 5- TÍPICO MODELO VAPOR-LÍQUIDO-SOLUÇÃO SÓLIDA UTILIZADO POR DIVERSOS AUTORES (LIRA-GALEANA <i>ET AL.</i> , 1996)	16
FIGURA 6- MODELO MULTISÓLIDO MODIFICADO PARA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS	30
FIGURA 7- ILUSTRAÇÃO DO MODELO DE WHITSON (1983) PARA DIVERSOS VALORES DE α ..	43
FIGURA 8- ALGORITMO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS	59
FIGURA 9- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO SINTÉTICO E DESCRIÇÃO DE CADA COMPONENTE PRECIPITADO (P = 1 ATM)	71
FIGURA 10- DESCRIÇÃO DO MODELO MULTISÓLIDO UTILIZANDO O ÓLEO SINTÉTICO COMO EXEMPLO	71
FIGURA 11- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO 2 MORTO.....	72
FIGURA 12- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO 3 MORTO.....	73
FIGURA 13- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO 2 VIVO	74
FIGURA 14- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO 3 VIVO	75
FIGURA 15- CURVA DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS PARA O ÓLEO 3 EM DIFERENTES PRESSÕES	76
FIGURA 16- EFEITO DE PRESSÃO NA WAT PARA OS ÓLEOS 2 E 3 (MORTO).....	77
FIGURA 17- EFEITO DE PRESSÃO NA WAT PARA O ÓLEO 4	78
FIGURA 18- EFEITO DE PRESSÃO E COMPOSIÇÃO NA WAT PARA O ÓLEO 4	79
FIGURA 19- EFEITO DO PARÂMETRO Np NA PRECIPITAÇÃO PARA O ÓLEO 2 (MORTO)	82
FIGURA 20- EFEITO DO PARÂMETRO α NA PRECIPITAÇÃO PARA O ÓLEO 2 (MORTO).....	83
FIGURA 21- EFEITO DO PARÂMETRO Np NA PRECIPITAÇÃO PARA O ÓLEO 3 (MORTO)	83
FIGURA 22- EFEITO DO PARÂMETRO α NA PRECIPITAÇÃO PARA O ÓLEO 3 (MORTO).....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA PARA CO ₂ -HIDROCARBONETOS E N ₂ - HIDROCARBONETOS (PAN <i>ET AL.</i> , 1997).....	34
TABELA 2- COEFICIENTES PARA A EQUAÇÃO (3.4.1) (RIAZI E AL-SAHHAF, 1995).....	36
TABELA 3- COEFICIENTES PARA A EQUAÇÃO (3.4.2) (PAN <i>ET AL.</i> , 1997).....	37
TABELA 4- FUNÇÕES VARIÁVEIS (X) E PESOS (W) DA QUADRATURA GAUSSIANA.....	44
TABELA 5- DADOS DO ÓLEO SINTÉTICO, JÁ CARACTERIZADO POR PAN <i>ET AL.</i> (1997)	63
TABELA 6- DADOS DO ÓLEO 2 (PAN <i>ET AL.</i> , 1997)	64
TABELA 7- DADOS DO ÓLEO 3 (PAN <i>ET AL.</i> , 1997)	64
TABELA 8- DADOS DO ÓLEO 4 (SEM CARACTERIZAÇÃO) (PAN <i>ET AL.</i> , 1997).....	65
TABELA 9- DADOS DO ÓLEO 4, JÁ CARACTERIZADO POR PAN <i>ET AL.</i> (1997)	66

TABELA 10- DADOS DO ÓLEO 10 (RONNINGSSEN <i>ET AL.</i> , 1997)	67
TABELA 11- DADOS DO ÓLEO 11 (RONNINGSSEN <i>ET AL.</i> , 1997)	67
TABELA 12- MELHOR CONJUNTO DE PARÂMETROS OBTIDOS PARA A CARACTERIZAÇÃO	69
TABELA 13- RESULTADOS PARA O <i>SPLITTING</i> E ANÁLISE PNA PARA OS ÓLEOS 2, 3, 10-A E 11- A	69
TABELA 14- QUANTIDADE DE VAPOR FORMADA PARA O ÓLEO 2 VIVO	74
TABELA 15- QUANTIDADE DE VAPOR FORMADA PARA O ÓLEO 3 VIVO	75
TABELA 16- VALORES MEDIDOS E CALCULADOS DE WAT PARA OS ÓLEOS 10 E 11	80
TABELA 17- DESVIOS RELATIVOS NO CÁLCULO DA WAT PARA OS ÓLEOS 10 E 11.....	81
TABELA 18- RESULTADOS PARA O <i>SPLITTING</i> E ANÁLISE PNA PARA OS ÓLEOS 2 VIVO E 3 VIVO	97
TABELA 19- RESULTADOS PARA O <i>SPLITTING</i> E ANÁLISE PNA PARA O ÓLEO 10B-E.....	98
TABELA 20- RESULTADOS PARA O <i>SPLITTING</i> E ANÁLISE PNA PARA O ÓLEO 11B-F.....	99

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO	9
2.2. PRINCIPAIS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS	15
2.2.1. Modelo de WON (1986, 1989)	17
2.2.2. Modelo de PEDERSEN et al. (1991)	20
2.2.3. Modelo de COUTINHO et al. (1995, 1996, 1998)	21
2.2.4. Modelo de HANSEN et al. (1988)	22
2.2.5. Modelo de ERICKSON (1993)	23
2.2.6. Modelo de PEDERSEN (1995)	24
2.2.7. Modelo de LIRA-GALEANA et al. (1996)	25
3. MODELAGEM TERMODINÂMICA	26
3.1. SELEÇÃO DO MODELO PARA ESTE TRABALHO	27
3.2. MODELO MULTISÓLIDO DE LIRA-GALEANA MODIFICADO	29
3.3. EQUAÇÃO DE ESTADO E PARÂMETROS DE INTERAÇÃO	32
3.4. PROPRIEDADES CRÍTICAS E FATOR ACÊNTRICO	34
3.5. PROPRIEDADES DE FUSÃO	37
3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES C _{N+}	39
3.7. ANÁLISE PNA	48
4. ALGORITMO/MÉTODOS DE CÁLCULO	50
4.1. EQUACIONAMENTO PARA O FLASH VAPOR-LÍQUIDO-MULTISÓLIDO	51
4.2. EQUACIONAMENTO PARA O FLASH LÍQUIDO-MULTISÓLIDO	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1. ÓLEOS UTILIZADOS	61
5.2. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO/ANÁLISE PNA	68
5.3. ANÁLISE PARA O ÓLEO SINTÉTICO	70
5.4. CURVAS DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS	72
5.5. EFEITO DE PRESSÃO	76
5.6. EFEITO DE COMPOSIÇÃO SOBRE A QUANTIDADE PRECIPITADA E A WAT	78
5.7. EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO	81
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
8. APÊNDICES	96
APÊNDICE 1 – ANÁLISE PNA	97

1. Introdução

Os fluidos em um reservatório de petróleo são misturas complexas de hidrocarbonetos. As frações leves destes fluidos contêm gases e hidrocarbonetos de baixa massa molar, como CO₂, H₂S, N₂, C₁, C₂, C₃ e n-C₄. Já as frações pesadas contêm uma ampla variedade de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com as massas molares podendo variar de 100 a aproximadamente 2000 (BODUSZINSKI, 1987). Em determinadas condições de temperatura, pressão e composição, os hidrocarbonetos pesados podem cristalizar e precipitar na forma de uma massa sólida, conhecida como cera (*wax*), que pode se depositar nas tubulações ou equipamentos de processo, levando a graves problemas operacionais e de ordem econômica para a indústria do petróleo.

A precipitação de ceras é frequentemente descrita como precipitação de parafinas na literatura (PAN *et al.*, 1997; VAFAIE-SEFTI *et al.*, 2000). Isto porque as parafinas estão em maior quantidade na fase sólida e são os principais componentes presentes nos estudos de precipitação de ceras. Além disto, segundo os trabalhos de PEDERSEN *et al.* (1989), RONNINGSEN *et al.* (1991) e PAN *et al.* (1997), as parafinas são os primeiros componentes a precipitar, com a cera precipitada consistindo primariamente de parafinas normais, isoparafinas e naftênicos, sem a presença de aromáticos. Sendo assim, o termo "precipitação de parafinas" será tomado como sinônimo do termo "precipitação de ceras" neste texto, pelos fatos apresentados e por ser o primeiro um termo mais usual na língua portuguesa.

A redução de temperatura é o principal fator causador dos problemas relacionados à deposição de sólidos, pois as parafinas começam a precipitar quando a temperatura atinge o ponto de névoa (*cloud point*), que também é conhecido como temperatura de aparecimento de cera (*wax appearance temperature*, WAT). Entretanto, outros fatores como pressão, composição do óleo, relação gás-óleo, relação água-óleo, vazão e rugosidade da tubulação também contribuem para a precipitação de parafinas (ZHU *et al.*, 2008).

A precipitação de parafinas tem sido citada em várias etapas do sistema de produção/processamento de petróleo, como em reservatórios, linhas de transporte e equipamentos de processamento em geral, despertando preocupações técnicas e econômicas. As principais consequências da precipitação de parafinas são: redução do diâmetro efetivo das tubulações (pode haver até um completo entupimento dos tubos), aumento da perda de carga nos equipamentos e redução da recuperação de petróleo dos reservatórios (ZHU *et*

al., 2008). A maioria dos métodos de remoção dos sólidos depositados existentes atualmente são muito caros, e podem necessitar da completa parada da produção. Portanto, um dos principais desafios da engenharia de produção e processamento de petróleo é desenvolver métodos para que se evite a formação de sólidos durante a cadeia produtiva de petróleo (REMOLINA, 2006).

A precipitação de parafinas pode ocasionar danos irreversíveis em determinado equipamento, como pode ser visualizado nas Figuras 1 e 2.



Figura 1-Severidade da precipitação de parafinas (ZHU *et al.*, 2008)



Figura 2-Entupimento de uma tubulação na plataforma C no Mar do Norte (LABES-CARRIER *et al.*, 2002)

Projetos eficientes de unidades de processo envolvendo produção de petróleo requerem uma adequada predição das condições termodinâmicas nas quais as parafinas podem precipitar como função da pressão, temperatura e composição.

Enquanto o comportamento molecular e termodinâmico das frações leves presentes no petróleo é bem conhecido, uma situação diferente acontece com as frações pesadas, cujas complexidades e dependência das propriedades em relação ao óleo cru fazem com que ainda não exista um método que generalize seu comportamento (LIRA-GALEANA e HAMMANI, 2000). Apesar disso, muitos modelos termodinâmicos que empregam coeficientes de atividade (γ_i) ou equações de estado têm sido reportados na literatura com o passar dos anos (WON, 1986, 1989; HANSEN *et al.*, 1988; PEDERSEN *et al.*, 1991, 1993; ERICKSON, 1993; LIRA-GALEANA *et al.*, 1996), com o objetivo de calcular as condições de equilíbrio para as frações pesadas do petróleo.

Segundo LIRA-GALEANA e HAMMANI (2000), existem alguns fatores que têm dificultado o desenvolvimento e aplicação de teorias rigorosas para a predição termodinâmica de precipitação de parafinas em uma ampla faixa de condições. Por exemplo, restrições na caracterização das frações pesadas dos óleos crus e a falta de dados de equilíbrio vapor-líquido-sólido para maiores intervalos de temperatura e pressão.

Diante do exposto, é importante o desenvolvimento de modelos que permitam uma correta predição das condições termodinâmicas sob as quais as parafinas podem precipitar em função, principalmente, de pressão, temperatura e composição.

Atualmente temos duas classes de modelos termodinâmicos para a determinação do equilíbrio sólido-líquido em um sistema multicomponente de hidrocarbonetos, que são: o modelo solução-sólido (WON, 1986) e o modelo multisólido (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Estes modelos têm sido aplicados no cálculo da solubilidade de hidrocarbonetos pesados em correntes de petróleo sintéticas e reais, em baixas e altas pressões. Eles podem ser diferenciados em relação ao cálculo de equilíbrio para a fase precipitada. Uma etapa comum a estes modelos é a determinação da fugacidade de cada componente na fase sólida ($f_{Puro,i}^S$), em que diferentes tratamentos são utilizados para cada aplicação (LIRA-GALEANA e HAMMANI, 2000).

A maioria dos dados de precipitação de parafinas disponíveis na literatura são medidos à pressão atmosférica na condição de óleo morto (estabilizado), ou seja, com pouca ou nenhuma quantidade de componentes leves, como CO₂, N₂ e hidrocarbonetos leves (C₁ até C₅). Estes dados têm sido utilizados na estimação de vários parâmetros relacionados a modelos termodinâmicos para a precipitação de parafinas (LIRA GALEANA *et al.*, 1996; VAFAIE-SAFI, 2000). Entretanto, este tipo de dado não fornece informação suficiente para o estudo do efeito de pressão e de gases dissolvidos na precipitação de parafinas, sendo necessário, para este tipo de estudo, dados experimentais na condição de óleo vivo (com compostos leves).

É sabido que a presença de componentes leves pode alterar significativamente os valores de WAT e de quantidade de parafina precipitada, devido a efeitos de composição e pressão (PAN *et al.*, 1997). Neste sentido, PAN *et al.* (1997) e RONNINGSEN *et al.* (1997) estudaram o efeito de componentes leves na precipitação de parafinas, apresentando

em seus estudos dados experimentais de WAT e de parafinas precipitadas para óleos vivos. Estes dados também foram utilizados para os cálculos realizados nesta dissertação.

Neste trabalho, foi utilizada a abordagem de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) para o cálculo da precipitação de parafinas, com o objetivo principal de desenvolver um modelo termodinâmico para prever a WAT e a quantidade de parafina precipitada, além de estudar o efeito de composição e pressão nos parâmetros citados anteriormente. É realizado um estudo em relação a presença de componentes leves, como CO₂, N₂, C₁ e C₂ na quantidade de parafina precipitada e na WAT. Para isto, foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura (PAN *et al.*, 1997; RONNINGSEN *et al.*, 1997) para petróleos nas condições de óleo morto e óleo vivo.

O modelo multisólido desenvolvido neste trabalho considera as fases vapor, líquida e sólida, diferentemente do modelo multisólido de LIRA-GALEANA *et al.* (1996), que considera apenas o equilíbrio líquido-sólido em seus cálculos. Além disso, seguindo as recomendações de PAN *et al.* (1997), cada componente indefinido presente no óleo foi dividido em parafina (P), naftênico (N) e aromático (A), objetivando uma melhor predição das propriedades físicas e de fusão para estes componentes. Para resolver o conjunto de equações que constitui o equilíbrio vapor-líquido-multisólido, é proposto um algoritmo de cálculo, que é baseado em uma formulação tipo *flash*.

O Capítulo 2 desta dissertação apresenta uma revisão dos principais modelos termodinâmicos para a precipitação de parafinas existentes na literatura, além de mostrar os fundamentos teóricos para o equilíbrio líquido-sólido.

A modelagem termodinâmica empregada para o cálculo de precipitação de parafinas nesta dissertação é estudada no Capítulo 3. Neste capítulo, são mostradas as equações que constituem o equilíbrio vapor-líquido-multisólido, assim como a equação de estado empregada para os cálculos de fugacidades e as equações empíricas para o cálculo das propriedades físico-químicas das parafinas, naftênicos e aromáticos puros, como as propriedades críticas e de fusão. Ao fim deste capítulo, levando-se em conta que o modelo multisólido de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) é extremamente dependente da etapa de caracterização das frações C_{n+} (PEDERSEN e MICKELSEN, 1997; LIRA-GALEANA e HAMMANI, 2000), um novo esquema de caracterização e as equações para análise PNA são apresentados.

O Capítulo 4 apresenta o algoritmo de cálculo desenvolvido neste trabalho para a resolução do sistema de equações mostrado no Capítulo 3.

O Capítulo 5 mostra os resultados obtidos para o cálculo da WAT e da quantidade de parafina precipitada para seis diferentes óleos, cujos dados foram retirados da literatura. Primeiramente, os resultados da etapa de caracterização das frações C_{n+} são apresentados. Posteriormente, foram levantadas as curvas de precipitação de parafinas e estudados os efeitos de pressão e de composição (presença de componentes leves) na WAT e na quantidade de parafina precipitada. Ao fim deste capítulo, ainda é mostrado como variações nos parâmetros relacionados à caracterização das frações C_{n+} alteram as predições do modelo considerado nesta dissertação.

Para finalizar, no Capítulo 6 são apresentadas considerações finais e conclusões obtidas com as discussões realizadas pelo estudo dos resultados obtidos no Capítulo 5.

2. Revisão Bibliográfica

O objetivo deste capítulo é revisar os principais modelos termodinâmicos para a precipitação de parafinas disponíveis na literatura.

Primeiramente, os fundamentos teóricos do equilíbrio líquido-sólido para misturas multicomponentes são mostrados. O equilíbrio é descrito em termos da fugacidade de cada componente na fase sólida ($f_{Puro,i}^S$), que é um parâmetro comum aos modelos existentes para precipitação de parafinas. A partir deste parâmetro, as formas de vários modelos propostos na literatura são derivadas e discutidas.

Em seguida, são apresentadas as características e desempenhos dos modelos mais representativos.

2.1. Equilíbrio líquido-sólido

Esta seção apresenta uma breve descrição dos princípios termodinâmicos para o equilíbrio óleo-sólido em misturas multicomponentes.

A precipitação de parafinas em correntes de petróleo é um processo reversível de cristalização (BROADHURST, 1962). Atualmente, não existe equação de estado que possa descrever o comportamento volumétrico da fase sólida. No entanto, este processo de cristalização pode ser descrito em termos da variação do potencial químico entre a fase líquida e a fase sólida no equilíbrio ($\Delta\mu_i$). É possível relacionar o potencial químico da fase sólida ao potencial químico da fase líquida em termos de algumas propriedades de fusão (LIRA-GALEANA e HAMMANI, 2000). A Figura 3 mostra a trajetória termodinâmica para a obtenção da diferença do potencial químico de transição entre a fase líquida e a fase sólida, para um componente puro i na temperatura T e pressão P .

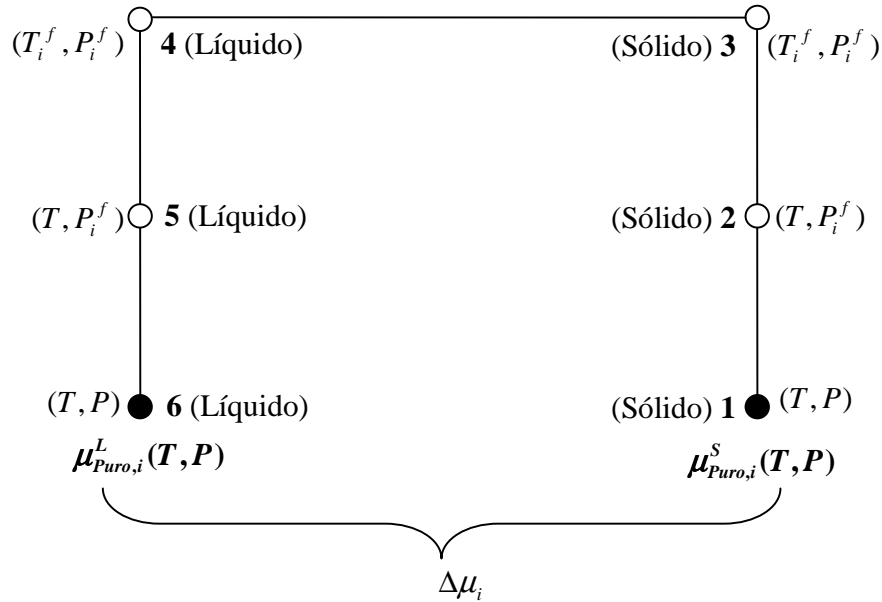


Figura 3- Diagrama relacionando $\mu_{Puro,i}^S(T,P)$ e $\mu_{Puro,i}^L(T,P)$

Na Figura 3, T_i^f é a temperatura de fusão, P_i^f é a pressão na temperatura de fusão T_i^f do componente i ; $\mu_{Puro,i}^S(T,P)$ é o potencial químico do componente i no estado sólido a T e P , e $\mu_{Puro,i}^L(T,P)$ é o potencial químico do componente i no estado líquido nas mesmas T e P . $\Delta\mu_i$ representa a diferença de potencial químico do componente i entre o estado 1 e o estado 6.

A diferença $\Delta\mu_i = \mu_{Puro,i}^L(T,P) - \mu_{Puro,i}^S(T,P)$ pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$\Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta S_i \quad (2.1.1)$$

em que Δh_i e ΔS_i são as variações molares de entalpia e entropia de transição do componente i , respectivamente. O cálculo destas propriedades é realizado por partes,

seguindo os trechos de 1 a 2, de 2 a 3, e assim sucessivamente até o estado 6, de acordo com as expressões a seguir.

Para a transformação do estado 1 para o estado 2:

$$\Delta h_i^{2 \rightarrow 1} = \int_P^{P^f} \left[v_i^S - T \left(\frac{\partial v_i^S}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (2.1.2)$$

em que v_i^S é o volume molar do componente i na fase sólida.

Para a transformação do estado 2 para o estado 3:

$$\Delta h_i^{3 \rightarrow 2} = \int_T^{T^f} c p_i^S dT \quad (2.1.3)$$

Para a transformação do estado 3 para o estado 4, a variação de entalpia é o calor de fusão a T_i^f e P_i^f , e que será representado por Δh_i^f , ou seja:

$$\Delta h_i^{4 \rightarrow 3} = \Delta h_i^f \quad (2.1.4)$$

Na transformação de 4 a 6, o componente puro i está no estado de líquido sub-resfriado (FIROOZABADI, 1999). Assim como nos trechos anteriores, pode-se escrever:

$$\Delta h_i^{5 \rightarrow 4} = \int_{T_i^f}^T c p_i^L dT \quad (2.1.5)$$

$$\Delta h_i^{6 \rightarrow 5} = \int_{P_i^f}^P \left[v_i^L - T \left(\frac{\partial v_i^L}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.1.6)$$

em que v_i^L é o volume molar do componente i na fase líquida.

Logo,

$$\Delta h_i = \Delta h_i^{2 \rightarrow 1} + \Delta h_i^{3 \rightarrow 2} + \Delta h_i^{4 \rightarrow 3} + \Delta h_i^{5 \rightarrow 4} + \Delta h_i^{6 \rightarrow 5}, \quad (2.1.7)$$

com $\Delta c p_i = c p_i^L - c p_i^S$ e $\Delta v_i = v_i^L - v_i^S$. Substituindo as expressões das Equações (2.1.2), (2.1.3), (2.1.4), (2.1.5) e (2.1.6) e rearranjando:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f - \int_T^{T_i^f} \Delta c p_i dT - \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP + T \int_P^{P_i^f} \left[\left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.1.8)$$

De maneira análoga, a expressão para ΔS_i é obtida:

$$\Delta S_i = \frac{\Delta h_i^f}{T_i^f} - \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c p_i}{T} dT + \int_P^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.1.9)$$

Substituindo as Equações (2.1.8) e (2.1.9) na Equação (2.1.1), e dividindo os termos por RT :

$$\frac{\mu_{\text{puro},i}^L(T, P) - \mu_{\text{puro},i}^S(T, P)}{RT} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c p_i}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c p_i dT + \frac{1}{RT} \int_{P_i^f}^P \Delta v_i dP \quad (2.1.10)$$

A Equação (2.1.10) possibilita o cálculo do potencial químico de um sólido puro a partir do potencial químico de um líquido puro sub-resfriado (FIROOZABADI, 1999). Os dados necessários para o cálculo de $\mu_{\text{puro},i}^S(T, P)$ são: Δh_i^f (entalpia de fusão), $\Delta c p_i$, (capacidade calorífica de fusão) e T_i^f (temperatura de fusão). A determinação destes parâmetros será discutida no Capítulo 3 desta dissertação.

Considerando equilíbrio entre a solução líquida e a solução sólida, para todo componente i , tem-se:

$$\mu_i^L(T, P, \underline{x}^L) = \mu_i^S(T, P, \underline{x}^S) \quad (2.1.11)$$

Com o objetivo de expressar a Equação (2.1.10) em termos de fugacidades, faz-se uso das Correlações (2.1.12) e (2.1.13):

$$\mu_i^L(T, P, \underline{x}^L) = \mu_{Puro,i}^L(T, P) + RT \ln \frac{f_i^L(T, P, \underline{x}^L)}{f_{Puro,i}^L(T, P)} \quad (2.1.12)$$

$$\mu_i^S(T, P, \underline{x}^S) = \mu_{Puro,i}^S(T, P) + RT \ln \frac{f_i^S(T, P, \underline{x}^S)}{f_{Puro,i}^S(T, P)} \quad (2.1.13)$$

Combinando as Equações (2.1.11) a (2.1.13):

$$\ln \left(\frac{f_i^S(T, P, \underline{x}^S) f_{Puro,i}^L(T, P)}{f_i^L(T, P, \underline{x}^L) f_{Puro,i}^S(T, P)} \right) = \left[\frac{\mu_{Puro,i}^L(T, P) - \mu_{Puro,i}^S(T, P)}{RT} \right] \quad (2.1.14)$$

Logo:

$$\ln \left(\frac{f_i^S(T, P, \underline{x}^S) f_{Puro,i}^L(T, P)}{f_i^L(T, P, \underline{x}^L) f_{Puro,i}^S(T, P)} \right) = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c p_i}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c p_i dT + \frac{1}{RT} \int_{P_i^f}^P \Delta v_i dP \quad (2.1.15)$$

Segundo LIRA-GALEANA e HAMMANI (2000), a Equação (2.1.15) é o ponto de partida para a obtenção de expressões para o equilíbrio líquido-sólido. Ou seja, através de diferentes considerações no cálculo das fugacidades de cada componente no líquido ($f_i^L(T, P, \underline{x}^L)$) e no sólido ($f_i^S(T, P, \underline{x}^S)$), e em outros termos da Equação (2.1.15),

diferentes modelos termodinâmicos foram desenvolvidos para o cálculo do equilíbrio líquido-sólido.

Segundo FIROOZABADI (1999), considerando que no equilíbrio $f_i^L(T, P, \underline{x}^L) = f_i^S(T, P, \underline{x}^S)$ e negligenciando o fator de Poynting, que é o ultimo termo da Equação (2.1.15), tem-se:

$$\frac{\mu_{Puro,i}^L(T, P) - \mu_{Puro,i}^S(T, P)}{RT} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta cp_i}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta cp_i dT \quad (2.1.16)$$

Sendo:

$$\ln \left(\frac{f_{Puro,i}^L(T, P)}{f_{Puro,i}^S(T, P)} \right) = \left[\frac{\mu_{Puro,i}^L(T, P) - \mu_{Puro,i}^S(T, P)}{RT} \right] \quad (2.1.17)$$

Rearranjando a Equação (2.1.17):

$$f_{Puro,i}^S(T, P) = f_{Puro,i}^L(T, P) \exp \left[- \frac{\mu_{Puro,i}^L(T, P) - \mu_{Puro,i}^S(T, P)}{RT} \right] \quad (2.1.18)$$

Ou seja, ao se substituir a Equação (2.1.16),

$$f_{Puro,i}^S(T, P) = f_{Puro,i}^L(T, P) \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta cp_i}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta cp_i dT \right] \quad (2.1.19)$$

Uma equação de estado pode ser utilizada para o cálculo de $f_{Puro,i}^L(T, P)$, como a equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), que será adotada neste trabalho. Em conjunto com os valores de Δh_i^f , Δcp_i , e T_i^f , é possível a obtenção de $f_{Puro,i}^S(T, P)$.

A Equação (2.1.19) é utilizada por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) para o cálculo de $f_{Puro,i}^S(T,P)$ no modelo multisólido, e será também empregada neste trabalho.

2.2. Principais modelos termodinâmicos para a precipitação de parafinas

Atualmente, existem diversos modelos na literatura para a precipitação de parafinas em correntes de petróleo. Estes modelos podem ser classificados de uma forma geral em duas categorias, que são: (1) os modelos que consideram que todos os componentes que precipitam a partir do líquido e vapor formam uma única solução sólida (*solid solution models*), onde os componentes se dissolvem uns nos outros e formam uma única fase sólida, como descrito nos trabalhos de WON (1986, 1989), HANSEN *et al.* (1988), PEDERSEN *et al.* (1991, 1993), ERICKSON (1993) e COUTINHO *et al.* (1995, 1996, 1998); e (2) o modelo que considera a fase precipitada como uma mistura de múltiplas e independentes fases sólidas puras (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996).

A categoria (1) pode ser subdividida em duas subcategorias. Na primeira subcategoria considera-se que a fase sólida se comporta como uma mistura não ideal, enquanto que a segunda subcategoria considera a fase sólida como uma mistura ideal. A Figura 4 ilustra como podem ser divididos os modelos existentes na literatura para a precipitação de parafinas.

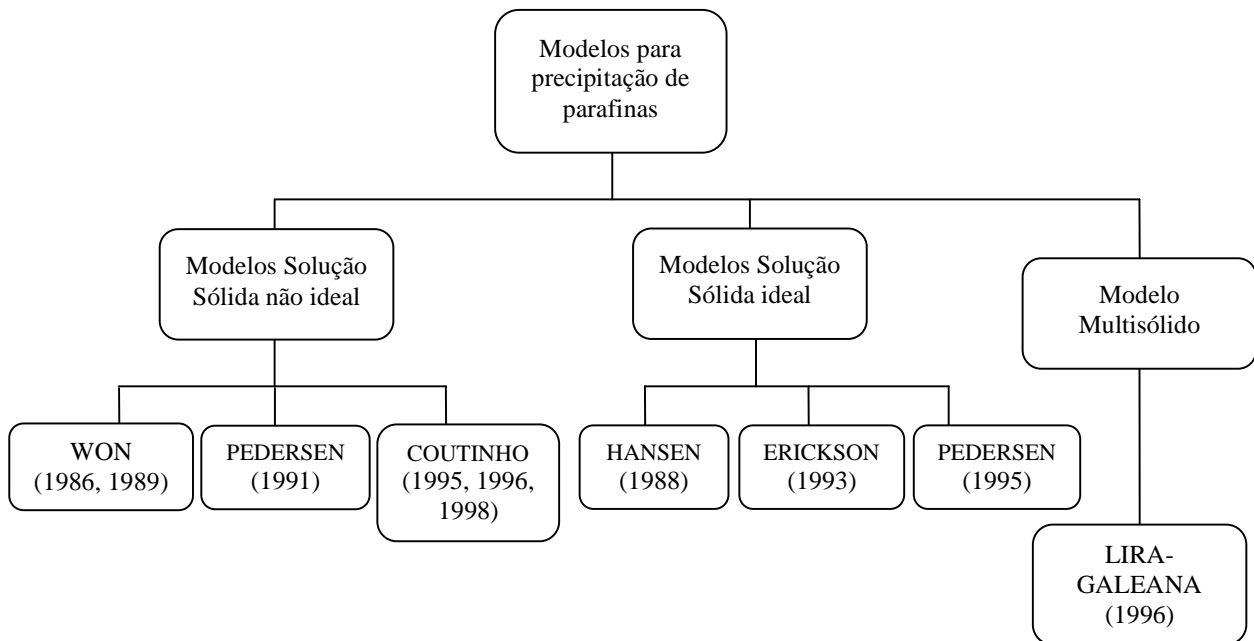


Figura 4- Classificação para os modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas

A Figura 5 ilustra as principais equações termodinâmicas para o cálculo do equilíbrio trifásico para os modelos baseados na hipótese de solução sólida.

$f_i^V = \phi_i^V y_i P$	<table border="1" style="width: 100%; height: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr style="background-color: #e0e0e0;"> <td style="padding: 5px;">Vapor y_i</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Líquido x_i^L</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Solução sólida x_i^S</td> </tr> </table>	Vapor y_i	Líquido x_i^L	Solução sólida x_i^S
Vapor y_i				
Líquido x_i^L				
Solução sólida x_i^S				
$f_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_{i,puro}^L$ <p style="text-align: center;">ou</p> $f_i^L = \phi_i^L x_i^L P$				
$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_{i,puro}^S \quad (\text{Não ideal})$				
$f_i^S = x_i^S f_{i,puro}^S \quad (\text{Ideal})$ $(\gamma_i^S = 1)$				

Figura 5- Típico modelo vapor-líquido-solução sólida utilizado por diversos autores (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996)

No equilíbrio, é necessário que, para todo componente i :

$$f_i^V = f_i^L = f_i^S \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.2.1)$$

em que f é a fugacidade e C é o número de componentes. Uma equação de estado pode ser utilizada para descrever a fase vapor. A fase líquida pode ser descrita por uma equação de estado ou por um modelo de coeficiente de atividade. A fase sólida (solução sólida) é frequentemente descrita por um modelo de coeficiente de atividade (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Para o equilíbrio líquido-vapor, é uma prática comum o uso da volatilidade K_i^{VL} (constante de equilíbrio líquido-vapor), em que $K_i^{VL} = \frac{y_i}{x_i^L}$.

Para o equilíbrio líquido-sólido, existe uma constante K análoga à do equilíbrio líquido-vapor, que é $K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L}$. Utilizando as equações mostradas na Figura 5 para os cálculos de f_i^L e f_i^S em termos dos coeficientes de atividade, pode-se mostrar que:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L \left(\frac{f^L}{f^S} \right)_{puro,i}}{\gamma_i^S} \quad (2.2.2)$$

em que γ_i^L e γ_i^S são os coeficientes de atividade de cada componente i no líquido e no sólido, respectivamente. A qualquer temperatura e pressão, a relação $\left(\frac{f^L}{f^S} \right)_{puro,i}$ pode ser calculada através da Equação (2.1.15).

Sendo assim, através de diferentes considerações, principalmente no cálculo da Equação (2.2.2), diferentes autores desenvolveram modelos baseados na teoria de solução sólida. A seguir será mostrado um breve resumo dos modelos citados na Figura 4.

A primeira categoria de modelos apresentada na Figura 4 é aquela em que a fase sólida é considerada como sendo somente uma única fase e se comportando como uma solução não ideal (Modelos Solução Sólida não ideal). Os modelos de WON (1986, 1989), PEDERSEN *et al.* (1991) e COUTINHO *et al.* (1995, 1996, 1998) estão nesta categoria.

2.2.1. Modelo de WON (1986, 1989)

WON (1986) apresentou o primeiro trabalho com o objetivo de desenvolver um modelo termodinâmico para a precipitação de parafinas. A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) foi usada para descrever o equilíbrio líquido-vapor. O modelo das soluções regulares de SCATCHARD (1949) e HILDEBRAND (1950) foi empregado para o equilíbrio sólido-líquido, em que os coeficientes de atividade no líquido e no sólido ($\gamma_i^L(T, \underline{x}^L)$ e $\gamma_i^S(T, \underline{x}^S)$) foram calculados utilizando parâmetros de solubilidade dos componentes individuais. A temperatura crítica, a pressão crítica e o fator

acêntrico foram estimados através das correlações sugeridas por SPENCER e DAUBERT (1973), LYDERSEN (1955) e LEE-KESLER (1975), respectivamente. A temperatura de fusão e o calor de fusão foram correlacionados com a massa molar usando dados experimentais de n-parafinas puras.

WON (1986) utilizou uma versão simplificada da Equação (2.1.15), em termos dos coeficientes de atividade:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L(T, \underline{x}^L)}{\gamma_i^S(T, \underline{x}^S)} \exp\left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2.2.1.1)$$

em que os efeitos de capacidade calorífica e expansão volumétrica no ponto de fusão foram desprezados.

O modelo de SCATCHARD (1949) e HILDEBRAND (1950), mostrado na Equação (2.2.1.2) foi utilizado para o cálculo de γ_i :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i(\delta - \delta_i)^2}{RT} \quad (2.2.1.2)$$

Na Equação (2.2.1.2) δ e δ_i são os parâmetros de solubilidade de mistura e do componente i , respectivamente; e v_i é o volume molar do componentes i . Cabe ressaltar que os parâmetros de solubilidade dos componentes nas fases líquida e sólida são diferentes.

A expressão para K_i^{SL} fica:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = K_i^{SL} = \exp\left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{v_i}{RT} \left[(\delta - \delta_i)_L^2 - (\delta - \delta_i)_S^2\right]\right] \quad (2.2.1.3)$$

Para o equilíbrio líquido-vapor, foi usada a Equação (2.2.1.4):

$$K_i^{VL} = \frac{y_i}{x_i^L} = \frac{\varphi_i^L(P, T, \underline{x}^L)}{\varphi_i^V(P, T, \underline{y})} \quad (2.2.1.4)$$

em que φ_i^L e φ_i^V são os coeficientes de fugacidade no vapor e no líquido para o componente i , respectivamente.

Em 1989, WON modificou o seu modelo utilizando uma combinação do modelo de soluções regulares com a equação de FLORY-HUGGINS (1941, 1942) para os cálculos dos coeficientes de atividade na fase líquida.

O modelo termodinâmico proposto por WON (1986, 1989) foi validado utilizando dados experimentais de temperatura de névoa (temperatura na qual se inicia a precipitação) para combustíveis sintéticos, diesel e correntes de gases condensados.

No entanto, existem algumas falhas no modelo proposto por WON (1986, 1989) que limitam sua capacidade e confiabilidade para a predição de precipitação de parafinas. Primeiramente, duas diferentes abordagens foram aplicadas para a fase líquida nos equilíbrios líquido-vapor e sólido-líquido, ou seja, uma equação de estado foi utilizada para o líquido no equilíbrio líquido-vapor e um modelo de coeficiente de atividade foi aplicado para líquido no equilíbrio sólido-líquido. Este fato leva a uma inconsistência na descrição da fase líquida e gera muitos problemas relacionados à convergência do método. Outro problema é que o modelo das soluções regulares usado para descrever a fase sólida não apresentou muitas diferenças em relação ao modelo de solução ideal na fase sólida, devido à similaridade dos parâmetros de solubilidade das n-parafinas. Estas duas falhas levam o modelo a sempre calcular quantidades de parafina precipitada maiores que as obtidas experimentalmente. Além disso, o modelo de WON (1986, 1989) não permite boas predições para altas pressões, pois o efeito da pressão foi ignorado na modelagem para a fase sólida (JI *et al.*, 2004).

2.2.2. Modelo de PEDERSEN *et al.* (1991)

PEDERSEN *et al.* (1991) apresentaram um modelo para a precipitação de parafinas baseado em modificações no modelo de WON (1986). A teoria de soluções regulares modificada foi aplicada para a fase sólida e para a fase líquida. A análise PNA foi utilizada para a caracterização dos pseudocomponentes, ou seja, cada pseudocomponente foi subdividido em parafinas (P), naftênicos (N) e aromáticos (A). As propriedades de fusão e capacidades caloríficas para os componentes puros foram ajustadas de modo a prever corretamente dados experimentais de óleos provenientes do mar do norte, divulgados em trabalho anterior do mesmo grupo.

Os autores incluíram uma correlação entre a capacidade térmica de fusão, temperatura (T) e massa molar (M_i):

$$\Delta cp_i = p_1 M_i + p_2 M_i T \quad (2.2.2.1)$$

em que p_1 e p_2 são parâmetros independentes para cada componente i .

Além disso, os parâmetros da teoria de soluções regulares foram modificados:

$$\delta_i^L = 7.41 + p_3 (\ln C_N - \ln 7) \quad (2.2.2.2)$$

$$\delta_i^S = 8.50 + p_4 (\ln C_N - \ln 7) \quad (2.2.2.3)$$

em que p_3 e p_4 são parâmetros de ajuste do modelo, e C_N é o número de átomos de carbono.

A entalpia de fusão foi expressa como:

$$\Delta h_i^f = \Delta h_{i,Won}^f p_5 \quad (2.2.2.4)$$

em que p_5 é um parâmetros de ajuste do modelo.

A expressão final para K_i^{SL} obtida com as modificações propostas nas equações (2.2.2.1) a (2.2.2.4) é:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L(T, \underline{x}^L) p_3}{\gamma_i^S(T, \underline{x}^S) p_4} \exp \left[\frac{\Delta h_{i,Won}^f p_5}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{p_1 M_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{p_2 M_i}{2R} \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} - T - 2T_i^f \right) \right] \quad (2.2.2.5)$$

PEDERSEN *et al.* (1991) concluíram que a inclusão dos efeitos relacionados à capacidade calorífica possui grande influência nos cálculos de precipitação.

Assim como o modelo de WON (1986, 1989), o modelo de PEDERSEN *et al.* (1991) também utiliza dois diferentes modelos para descrever a fase líquida nos equilíbrios líquido-vapor e sólido-líquido, predizendo quantidades de parafina precipitada maiores que as obtidas experimentalmente. Além disso, outro problema é o fato do modelo de PEDERSEN *et al.* (1991) utilizar valores inconsistentes para as propriedades de fusão e capacidades caloríficas, resultado do ajuste de dados realizado (JI *et al.*, 2004).

2.2.3. Modelo de COUTINHO *et al.* (1995, 1996, 1998)

COUTINHO *et al.* (1995, 1996) avaliaram alguns modelos para o cálculo do coeficiente de atividade para o equilíbrio sólido-líquido, incluindo Flory-Huggins (FLORY, 1941, 1942; HUGGINS, 1941, 1942), UNIFAC modificado (FREDENSLUND *et al.*, 1977; KIKIC *et al.*, 1980), volume livre de Flory (FLORY, 1970) e volume livre entrópico (ELBRO *et al.*, 1990). Em 1998, COUTINHO (1998) apresentou um modelo termodinâmico para a precipitação de parafinas que utilizou uma combinação dos modelos UNIFAC modificado (FREDENSLUND *et al.*, 1977; KIKIC *et al.*, 1980) e volume livre de Flory (FLORY, 1970) para descrever a fase líquida, com o modelo UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) sendo utilizado para a fase sólida.

O modelo proposto por COUTINHO (1998) foi validado através de dados experimentais de quantidade e composição de parafina precipitada para diversas misturas. Segundo JI *et al.* (2004), o modelo de COUTINHO (1998) não é indicado para misturas contendo moléculas com dimensões similares.

A segunda categoria de modelos apresentada na Figura 4 é aquela em que a fase sólida é considerada como sendo somente uma única fase e se comportando como uma solução ideal ($\gamma_i^s = 1$). Os modelos de HANSEN *et al.* (1988), ERICKSON (1993) e PEDERSEN (1995) estão nesta categoria.

2.2.4. Modelo de HANSEN *et al.* (1988)

HANSEN *et al.* (1988) apresentaram um modelo que usa a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) para os cálculos do equilíbrio líquido-vapor, assumindo solução ideal para a fase sólida, e utilizando o modelo da solução polimérica de FLORY (1953) para a fase líquida no equilíbrio sólido-líquido. Assim como o modelo de WON (1986, 1989), HANSEN *et al.* (1988) não consideraram os termos relacionados à capacidade calorífica e ao volume na Equação (2.1.15).

A expressão final para o coeficiente de atividade foi dada por:

$$\ln \gamma_i^L = -\ln x_a + \ln v_a + 1 - v_a - \sum_{i \neq a} \frac{\psi_a}{\psi_i} v_i + \sum_{j \neq a} v_i x_{aj} \sum_{k \neq a} v_k - \sum_{j \neq a} \sum_{i < k} \frac{\psi_a}{\psi_i} v_i v_j x_{ij} \quad (2.2.4.1)$$

em que ψ_i é o número de átomos de carbono do componente i e v_i é a fração volumétrica do componente i , dada pela expressão:

$$v_i = \frac{\psi_i \Omega_i}{\sum_i \psi_i \Omega_i} \quad (2.2.4.2)$$

em que Ω_i é o volume de cada componente i .

HANSEN *et al.* (1988), em seu procedimento de caracterização da carga, utilizaram análise PNA para a descrição dos pseudocomponentes, chegando a um total de até 160 componentes em determinada análise. O tempo computacional envolvido para os cálculos foi alto nos casos em que se considerava um grande número de componentes, pois a

expressão para γ_i^L representada na Equação (2.2.4.1) é matematicamente complicada. No entanto, os autores asseguram que com no máximo 40 pseudocomponentes (20 parafinas e naftênicos + 20 aromáticos), o modelo apresenta bons resultados.

Como os parâmetros necessários para o modelo da solução polimérica foram determinados ajustando dados experimentais de ponto de névoa para 13 óleos do mar do norte, já era esperado que os pontos de névoa calculados para estes mesmos 13 óleos ficassem com uma boa concordância em relação aos dados experimentais.

De acordo com *JI et al.* (2004) o modelo de *HANSEN et al.* (1988) apresenta as mesmas limitações do modelo de *WON* (1986).

2.2.5. Modelo de ERICKSON (1993)

O modelo proposto por *ERICKSON et al.* (1993) foi uma modificação do modelo de *WON* (1986). A suposição de solução ideal foi utilizada para os cálculos do equilíbrio sólido-líquido. O calor de fusão dos componentes puros foi ajustado a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-sólido para misturas binárias.

Foi considerado que a fase precipitada seria formada somente por n-parafinas, ciclo-parafinas e iso-parafinas. A seguinte expressão foi obtida para K_i^{SL} :

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = K_i^{SL} = \exp\left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \quad (2.2.5.1)$$

Para o cálculo de T_i^f , *ERICKSON et al.* (1993) utilizaram correlações diferentes para parafinas normais e os outros tipos de parafinas (iso-parafinas, naftênicos e aromáticos), fazendo uso da correlação de *WON* (1986) para parafinas normais, como pode ser visto a seguir:

$$T_{i,não-normal}^f = T_{i,normal}^f(Won) - \left(90 - \frac{80NC}{100 + NC}\right) \quad (2.2.5.2)$$

em que *NC* é o número de carbonos.

A entalpia de fusão também foi calculada a partir da expressão desenvolvida por WON (1986).

$$\Delta h_i^f = 1.14 \Delta h_i^f (Won) \quad (2.2.5.3)$$

O modelo proposto foi validado utilizando dados experimentais de ponto de névoa para óleo cru e condensados. De acordo com JI *et al.* (2004) o modelo de ERICKSON *et al.* (1993) apresenta as mesmas limitações do modelo de WON (1896).

2.2.6. Modelo de PEDERSEN (1995)

Em 1995, Pedersen modificou seu modelo anterior (PEDERSEN *et al.*, 1991), empregando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) para dar consistência à descrição da fase líquida nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido. A suposição de fase sólida ideal foi utilizada e as propriedades de fusão foram calculadas usando as correlações sugeridas por WON (1986).

A Equação (2.2.6.1) foi utilizada para o cálculo da fugacidade da fase líquida (f_i^L):

$$f_i^L = \varphi_i^L(P, T, \underline{x}^L) x_i^L P \quad (2.2.6.1)$$

Para a fase sólida, a fugacidade foi calculada como:

$$f_i^S = x_i^S \varphi_i^S P \quad (2.2.6.2)$$

em que f_i^S é a fugacidade do componente i na solução sólida ideal.

O coeficiente de fugacidade φ_i^S é calculado por:

$$\varphi_i^S = \left(\frac{f_{i,Puro}^L}{P} \right) \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (2.2.6.3)$$

Assim como o modelo anterior (PEDERSEN *et al.*, 1991), o modelo de PEDERSEN (1995) prediz quantidades de parafina precipitada maiores que as obtidas experimentalmente (JI *et al.*, 2004).

A última categoria de modelos apresentada na Figura 4 é aquela em que a fase sólida é considerada como uma mistura de múltiplas e independentes fases sólidas puras. Esta categoria foi desenvolvida por LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

2.2.7. Modelo de LIRA-GALEANA *et al.* (1996)

LIRA-GALEANA *et al.* (1996), utilizando evidências experimentais (SNYDER *et al.*, 1992, 1993, 1994), apresentaram um modelo de precipitação de parafinas no qual a fase sólida é considerada como consistindo de múltiplas fases sólidas, com cada fase sólida sendo formada por um componente puro. A equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) na forma descrita por ROBINSON *et al.* (1985) foi utilizada para o cálculo das fugacidades dos componentes na fase líquida. As propriedades críticas e fatores acêntricos foram calculados utilizando as correlações de CAVETT (1964). A fugacidade dos componentes puros no estado sólido foi calculada relacionando o potencial químico de um componente puro no estado sólido com o potencial químico do componente puro no estado líquido (Equação (2.1.18)). O modelo foi validado através de dados experimentais de equilíbrio líquido-sólido para misturas binárias e medidas experimentais de ponto de névoa para petróleos do mar do norte (PEDERSEN *et al.*, 1991).

Este modelo atualmente fornece boas previsões para o cálculo da precipitação de parafinas, ajustando-se muito bem aos dados experimentais (FIROOZABADI, 1999). No entanto, PEDERSEN e MICHELSEN (1997) concluíram que o modelo é bastante sensível ao procedimento de caracterização das frações pesadas.

Pelos motivos apresentados neste capítulo e pelas considerações que serão feitas no capítulo a seguir, o modelo de múltiplos sólidos será estudado nesta dissertação. Será apresentado, também, um estudo de sensibilidade dos resultados de precipitação de parafinas para variações nos parâmetros de caracterização das frações mais pesadas do óleo.

3. Modelagem Termodinâmica

Uma vez apresentados os modelos mais significativos para a precipitação de parafinas, deve-se escolher o modelo a ser utilizado neste trabalho. Isto é feito na Seção 3.1, com base em evidências experimentais discutidas na literatura. Posteriormente, o modelo estudado, a obtenção dos parâmetros necessários para o cálculo e a etapa de caracterização da carga são apresentados.

3.1. Seleção do modelo para este trabalho

Para a escolha do modelo termodinâmico, foram considerados trabalhos acerca da física de solidificação dos constituintes do petróleo abaixo do ponto de névoa. PEDERSEN *et al.* (1991) utilizaram calorimetria em alguns óleos do Mar do Norte, que mostraram transição de fases abaixo do ponto de névoa para diferentes misturas de petróleos. Similarmente, estudos espectroscópicos realizados por SNYDER *et al.* (1992, 1993, 1994) em misturas binárias de hidrocarbonetos mostram que o comportamento de fases destas misturas abaixo do ponto de névoa segue um estado inicial (instável) de solução sólida onde os componentes são completamente miscíveis em todas as proporções. Entretanto, após um tempo característico, os componentes se separam espontaneamente até um estado final estável. SNYDER *et al.* (1992, 1993, 1994) concluíram que a fase sólida neste estado final consiste predominantemente de componentes puros.

DOREST (1990) estudou a precipitação de sólidos a partir de misturas binárias de alcanos normais utilizando calorimetria e microscopia. Ele concluiu que a precipitação é instável e se segrega em duas fases sólidas quando a diferença de tamanho entre duas moléculas de alcanos excede certo valor, com cada fase sólida sendo constituída predominantemente por componentes puros.

Estes estudos sugerem que a precipitação de parafinas em um sistema multicomponente produz uma massa sólida que contém componentes precipitados mutuamente imiscíveis. Devido ao fato da solubilidade de cada componente apresentar grande dependência da temperatura, é esperado que, em um processo de resfriamento, apenas um selecionado número de componentes precipite e, conseqüentemente, coexista no equilíbrio líquido-sólido. Contrariamente a isto, ao assumir que todos os componentes podem coexistir na fase sólida em equilíbrio com o líquido, os modelos baseados na teoria de solução sólida sempre calculam valores elevados de quantidade de parafina precipitada

em relação aos valores experimentais (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Ou seja, o efeito entrópico superestima a quantidade de parafinas precipitadas.

Com base nestes fatos, e também por reproduzir melhor os dados experimentais de precipitação (FIROOZABADI, 1999), o modelo multisólido de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) foi escolhido como base para o cálculo de precipitação de parafinas neste trabalho.

O modelo de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) agrega em um único pseudocomponente todos os tipos de espécies químicas (parafinas (P), naftênicos (N) e aromáticos (A)), para um dado número de átomos de carbono, utilizando correlações que calculam propriedades médias para temperatura de fusão, entalpia de fusão e propriedades críticas.

Entretanto, de acordo com os trabalhos de PEDERSEN *et al.* (1989) e RONNINGSEN *et al.* (1991), a massa precipitada é constituída principalmente de parafinas, isoparafinas e naftênicos, sem aromáticos precipitados.

Analisando estes fatos, PAN *et al.* (1997) consideraram que o uso de propriedades médias não era adequado para o cálculo de precipitação pelo modelo multisólido, realizando, assim, uma modificação no modelo LIRA-GALEANA *et al.* (1996). Usando dados experimentais próprios, cada pseudocomponente foi dividido em parafinas (P), naftênicos (N) e aromáticos (A), metodologia conhecida como análise PNA. Então, correlações específicas para cada espécie química (P, N e A) foram utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e propriedades críticas. Segundo PAN *et al.* (1997), o uso da análise PNA é um fator chave no cálculo de precipitação de parafinas, pois, assim, é evitado o emprego de propriedades médias para cada fração de petróleo. Esta modificação melhorou a capacidade de predição do modelo original de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e tem sido utilizada por diversos autores (NICHITA *et al.*, 2001; VAFAIE-SEFTI *et al.*, 2000; DALIRSEFAT e FEYZI, 2006).

Neste trabalho, também foi utilizada análise PNA para a caracterização de cada pseudocomponente. Uma descrição das características deste tipo de análise e do método empregado é feita neste capítulo.

Ao contrário do modelo original proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), que considera somente as fases líquida e sólida, este trabalho também considera a fase vapor em seus cálculos.

Por conta destas alterações no modelo original de LIRA-GALEANA *et al.* (1996), o modelo utilizado neste trabalho foi chamado de *modelo multisólido de Lira-Galeana modificado*.

Existem duas diferentes estratégias para resolver o equilíbrio vapor-líquido-multisólido (FIROOZABADI, 1999). A primeira estratégia é baseada em um cálculo tipo *flash*. A segunda estratégia é baseada na minimização direta da energia livre de Gibbs.

Neste trabalho, a primeira estratégia foi utilizada em conjunto com as modificações propostas por PAN *et al.* (1997).

A seguir, serão apresentadas as equações que constituem o modelo multisólido modificado, assim como a equação de estado empregada e as correlações para o cálculo das propriedades críticas e de fusão. O cálculo tipo *flash* inclui a igualdade de fugacidades, expressões para balanço material e restrições que definem o problema.

3.2. Modelo multisólido de LIRA-GALEANA modificado

Neste modelo, considera-se que no caso de precipitação de parafinas a partir de hidrocarbonetos nas fases líquido-vapor, cada componente (ou pseudocomponente) que precipita constitui uma fase sólida independente, que não é miscível nas outras fases sólidas. A existência de cada fase sólida é determinada via análise de estabilidade.

A Figura 6 ilustra o modelo multisólido modificado para a precipitação de parafinas (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996), considerando as fases vapor, líquido e sólido.

Considerando C_s componentes precipitados (referente à condição inicial), com n_j ($j = C - C_s + 1, \dots, C$) mols em cada fase precipitada e um total de C componentes; uma quantidade total de mistura F com composição z_i , a fase líquida com quantidade L e composição x_i^L e a fase vapor com quantidade V e composição y_i , as equações que constituem o modelo multisólido modificado são:

- Análise de estabilidade

O número e a natureza dos componentes precipitados são obtidos via análise de estabilidade, ou seja, um componente pode existir como um sólido puro se:

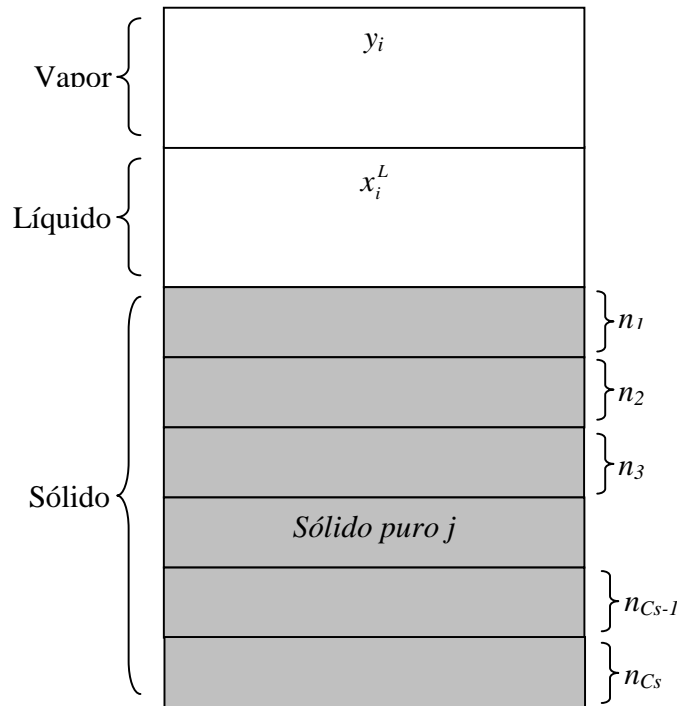


Figura 6- Modelo multissólido modificado para precipitação de parafinas

$$f_i^L(P, T, \underline{z}) - f_{Puro,i}^S(P, T) \geq 0 \quad (i = 1, \dots, C) \quad (3.2.1)$$

em que $f_i^L(P, T, \underline{z})$ é a fugacidade do componente i na composição de alimentação \underline{z} (supondo que todo o sistema se encontra na fase líquida) e $f_{Puro,i}^S(P, T)$ é a fugacidade do componente i como um sólido puro. Este critério de estabilidade pode ser obtido a partir do trabalho de Michelsen (MICHELSEN, 1982). Uma vez identificadas as substâncias que precipitam, os componentes são reordenados, de forma que as últimas posições dos vetores sejam destinadas a estes componentes.

O cálculo de $f_{Puro,i}^S(P, T)$ é realizado a partir da fugacidade de cada componente puro na sua fase líquida ($f_{Puro,i}^L(T, P)$), que pode ser calculada, por sua vez, por uma equação de estado através da seguinte expressão:

$$f_{Puro,i}^L(T, P) = \varphi_{i,Puro}^L(P, T)P \quad (3.2.2)$$

A relação entre $f_{Puro,i}^S(P, T)$ e $f_{Puro,i}^L(T, P)$ é dada pela Equação (2.1.19).

- Equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida

$$f_i^V(P, T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}) = f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad (i = 1, \dots, C) \quad (3.2.3)$$

- Equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = f_{Puro,i}^S(P, T) \quad (i = (C - Cs) + 1, \dots, C) \quad (3.2.4)$$

- Balanço material para os componentes não precipitados

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - K_i^{VL} x_i^L \frac{V}{F} = 0 \quad (i = 1, \dots, C - Cs) \quad (3.2.5)$$

- Balanço material para os componentes precipitados, em que todas as fases sólidas são puras

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - \frac{n_i}{F} - K_i^{VL} x_i^L \frac{V}{F} = 0 \quad (i = (C - Cs) + 1, \dots, C - 1) \quad (3.2.6)$$

em que:

$$K_i^{VL} = \frac{\varphi_i^L(P, T, \underline{x}^L)}{\varphi_i^V(P, T, \underline{y})} \quad (3.2.7)$$

- Equações de restrição (somatório de frações molares)

$$\sum_1^C y_i = 1 \quad (3.2.8)$$

$$\sum_1^C x_i^L = 1 \quad (3.2.9)$$

O sistema formado pelas equações de balanço material com as equações de igualdade de fugacidades e as equações de restrição, possui $(2C + C_s + 1)$ equações e $(2C + C_s + 1)$ variáveis desconhecidas, que são T, P, y_i, x_i^L, n_j e V .

3.3. Equação de estado e parâmetros de interação

A equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), na forma descrita por ROBINSON *et al.* (1985), foi utilizada para o cálculo da fugacidade do líquido (f_i^L), fugacidade do vapor (f_i^V), e fugacidade de cada componente puro no estado líquido ($f_{Puro,i}^L$).

A equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) é a seguinte:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a_m}{\bar{V}(\bar{V} + b_m) + b_m(\bar{V} - b_m)} \quad (3.3.1)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura e \bar{V} é o volume molar do sistema.

Os parâmetros a e b , para os componentes puros, são dados pelas correlações a seguir:

$$a = \frac{0.45724(RT_c)^2 \alpha}{P_c} \quad (3.3.2)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (3.3.3)$$

em que T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica.

O parâmetro α é dado por:

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \quad (3.3.4)$$

em que T_r é a temperatura reduzida, dada pela Equação (3.3.5):

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.3.5)$$

O parâmetro k é avaliado segundo a seguinte regra:

- Para $0 < w < 0.5$, em que w é o fator acêntrico:

$$k = 0.3764 + 1.5423w - 0.2699w^2 \quad (3.3.6)$$

- Para $0.5 \leq w < 2$:

$$k = 0.3796 + 1.4850w - 0.1644w^2 + 0.01667w^3 \quad (3.3.7)$$

As seguintes regras de mistura foram utilizadas para o cálculo de a e b para mistura (a_m e b_m):

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.3.8)$$

$$b_m = \sum_i z_i b_i \quad (3.3.9)$$

em que k_{ij} é o parâmetro de interação binária entre os componentes i e j .

Levando em consideração que foi realizada análise PNA para os componentes pesados do óleo cru, os parâmetros de interação binária (k_{ij}) disponíveis no trabalho de PAN *et al.* (1997) foram utilizados neste trabalho:

- Parâmetros de interação entre o metano (C₁) e qualquer outro hidrocarboneto C_j

$$k_{C_1j} = 0.0289 + 1.633 \times 10^{-4} M_j \quad (3.3.10)$$

- Parâmetros de interação entre duas parafinas normais

$$k_{ij} = 6.872 \times 10^{-2} + 3.6 \times 10^{-6} M_i^2 - 8.1 \times 10^{-4} M_i - 1.04 \times 10^{-4} M_j \quad \text{se } M_i < 255 \text{ e } M_i < M_j$$

$$\text{Sendo que } k_{ij} = 0 \quad \text{se } M_i \leq M_j \text{ e } M_i > 255 \quad (3.3.11)$$

PAN *et al.* (1997) definiram o valor do k_{ij} entre CO₂ e N₂ como -0.02, o valor do k_{ij} entre CO₂ e hidrocarbonetos mais pesados que C₆ como 0.150, e o valor do k_{ij} entre N₂ e hidrocarbonetos mais pesados que C₆ como 0.120.

Os k_{ij} entre uma parafina e um naftênico ou entre uma parafina e um aromático, entre naftênicos e entre aromáticos foram definidos como zero (PAN *et al.*, 1997).

A Tabela 1 lista os valores de k_{ij} entre CO₂ e hidrocarbonetos até C₆, e entre N₂ e hidrocarbonetos até C₆.

Tabela 1- Parâmetros de interação binária para CO₂-hidrocarbonetos e N₂-hidrocarbonetos (PAN *et al.*, 1997)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
CO ₂	0.103	0.130	0.135	0.130	0.125	0.150
N ₂	0.031	0.042	0.091	0.095	0.095	0.120

3.4. Propriedades críticas e fator acêntrico

Existem muitas correlações para o cálculo de propriedades críticas para frações de petróleos disponíveis na literatura, como as equações propostas por CAVETT (1964), TWU, (1984), RIAZI e DAUBERT (1980), LEE e KESLER (1975). A maioria destas equações emprega a densidade 60°F/60°F, a temperatura de ebulição e a massa molar para

a realização dos cálculos. No entanto, estas correlações são baseadas em dados experimentais de hidrocarbonetos leves ($<C_{20}$), sendo questionáveis suas aplicações para hidrocarbonetos pesados. Além disso, estas correlações não diferenciam os componentes P, N e A, calculando propriedades médias para cada fração de petróleo, como feito por LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

O trabalho de RIAZI e AL-SAHHAF (1995) fornece correlações específicas para o cálculo de propriedades críticas e fatores acêntricos para cada espécie P, N e A, sendo o trabalho mais adequado para o estudo desenvolvido nesta dissertação. PAN *et al.* (1997), apresentaram melhorias para o cálculo da pressão crítica e do fator acêntrico de hidrocarbonetos pesados.

Portanto, as propriedades críticas e fatores acêntricos dos componentes leves, como CO_2 , H_2S , N_2 , C_1 , C_2 , C_3 , $i-C_4$, $n-C_4$, $i-C_5$ e $n-C_5$ e C_6 foram retiradas da literatura (SMITH e VAN NESS, 2001). Já as frações pesadas, de C_7 em diante, foram divididas em P, N e A, e suas propriedades críticas e fatores acêntricos foram calculadas através das correlações de RIAZI e AL-SAHHAF (1995), com as modificações propostas por PAN *et al.* (1997).

A correlação de RIAZI e AL-SAHHAF (1995) tem a seguinte forma geral:

$$\ln(\theta_{\infty} - \theta) = a - bM^c \quad (3.4.1)$$

em que θ pode ser qualquer propriedade, como temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_{ci}), pressão crítica (P_{ci}) e fator acêntrico (w_i).

Os parâmetros θ_{∞} , a , b e c para cada espécie P, N e A, podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2- Coeficientes para a Equação (3.4.1) (RIAZI e AL-SAHHAF, 1995)

Parâmetros	Parafinas	Naftênicos	Aromáticos
$\theta = T_b$			
θ_∞	1070	1028	1015
a	6.9829	6.9565	6.91062
b	0.02013	0.02239	0.02247
c	0.66667	0.66667	0.66667
$\theta = T_b / T_c$			
θ_∞	1.15	1.2	1.03
a	-0.41966	0.06765	-0.29875
b	0.02436	0.13763	0.06814
c	0.580	0.35	0.5
$\theta = -w$			
θ_∞	0.3	0.3	-
a	-3.06826	-8.25628	-
b	-1.04987	-5.33934	-
c	0.20	0.08	-
$\theta = -P_c$			
θ_∞	0	0	0
a	4.65757	7.25857	9.77968
b	0.13423	1.13139	3.07555
c	0.5	0.26	0.15

PAN *et al.* (1997) verificaram que a Equação (3.4.1) fornece valores baixos para a pressão crítica de hidrocarbonetos pesados. Assim, estes autores propuseram uma nova correlação para o cálculo da pressão crítica das espécies P, N e A, com massas molares maiores que 300 g/mol, como mostrado na Equação (3.4.2).

$$P_{ci} = A - Be^{-CM_i} \quad (M_i > 300 \text{ g/mol}) \quad (3.4.2)$$

Se $M_i < 300 \text{ g/mol}$, a Equação (3.4.1) é utilizada.

Os coeficientes A , B e C na Equação (3.4.2) podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3- Coeficientes para a Equação (3.4.2) (PAN *et al.*, 1997)

Coeficiente	Parafinas	Naftênicos	Aromáticos
A	0.679091	2.58854	4.85196
B	-22.1796	-27.6292	-42.9311
C	0.00284174	0.00449506	0.00561927

PAN *et al.* (1997) também desenvolveram uma correlação para o cálculo do fator acêntrico de compostos aromáticos, como segue:

$$w_i = -36.1544 + 30.94M_i^{0.026261} \quad (M_i \leq 800 \text{ g/mol}) \quad (3.4.3)$$

Se $M_i > 800$, $w_i = 2$. Para parafinas e naftênicos, a Equação (3.4.1) é utilizada.

3.5. Propriedades de Fusão

Como mostrado na Equação (2.1.19), a fugacidade de um componente sólido i puro depende de suas propriedades de fusão, que são: temperatura de fusão, T_i^f , entalpia de fusão, Δh_i^f , e capacidade calorífica de fusão, Δc_{p_i} . A correta predição destas propriedades é essencial para o desenvolvimento de um bom modelo para a precipitação de parafinas (JI *et al.*, 2004).

O cálculo das propriedades de fusão tem sido estudado por diversos autores. WON (1986) apresentou correlações para o cálculo da temperatura de fusão e da entalpia de fusão de n-alcenos. LIRA-GALEANA *et al.* (1996) desenvolveram uma nova equação para o cálculo da temperatura de fusão de hidrocarbonetos, fazendo uso de dados experimentais de parafinas normais (C_6 - C_{30}), naftênicos (C_6 - C_{30}) e aromáticos (C_6 - C_{30}), e uma nova equação para a entalpia de fusão, utilizando a correlação de WON (1986) como base. PEDERSEN *et al.* (1991) forneceram uma equação para o cálculo da capacidade calorífica de fusão para as espécies P, N e A. ESCOBAR-REMOLINA (2006) realizou uma média entre as principais correlações existentes na literatura para as propriedades de fusão em seus cálculos.

Neste trabalho, as correlações indicadas por PAN *et al.* (1997) foram empregadas para o cálculo das propriedades de fusão para cada espécie P, N e A, como mostrado a seguir.

- **Temperatura de fusão (T_i^f)**

Para n-alcanos (WON, 1986):

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617M_i - 20172/M_i \quad (3.5.1)$$

A equação desenvolvida por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) foi utilizada para o cálculo de T_i^f para naftênicos, isoparafinas e aromáticos:

$$T_i^f = 333.5 - 419.01 \exp(-0.008546M_i) \quad (3.5.2)$$

em que T_i^f está em K.

- **Entalpia de fusão (Δh_i^f)**

Para n-alcanos, foi utilizada a correlação de WON (1986):

$$\Delta h_i^f = 0.1426M_i T_i^f \quad (3.5.3)$$

Para naftênicos e isoparafinas, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) modificaram a equação anterior para:

$$\Delta h_i^f = 0.05276M_i T_i^f \quad (3.5.4)$$

PAN *et al.* (1997) desenvolveram a seguinte correlação para o cálculo da entalpia de fusão para aromáticos:

$$\Delta h_i^f = 11.2T_i^f \quad (3.5.5)$$

em que Δh_i^f está em cal/mol.

- **Capacidade calorífica (Δcp_i)**

A correlação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991) foi utilizada para todas as espécies P, N e A.

$$\Delta cp_i = \alpha M_i + \beta M_i T \quad (3.5.6)$$

em que T é a temperatura do sistema em K, $\alpha = 0.3033 \text{ cal/g.K}$ e $\beta = -4.635 \times 10^{-4} \text{ cal/g.K}^2$ e Δcp_i está em cal/mol.K

3.6. Caracterização das frações C_{n+}

Existem diferentes formas de classificar os componentes existentes em correntes de petróleo. Normalmente, os constituintes de um sistema de hidrocarbonetos são classificados em frações de petróleo *definidas* e frações de petróleo *indefinidas*.

As frações de petróleo *definidas* incluem:

- Compostos inorgânicos, como CO_2 , N_2 e H_2S ;
- C_1 até n- C_5 , sendo que do metano ao propano há somente uma estrutura molecular por composto, enquanto que o C_4 pode existir como dois isômeros e o C_5 como três isômeros;
- Hexano (C_6) e compostos mais pesados, em que o número de isômeros cresce exponencialmente.

KATZ e FIROOZABADI (1978) apresentaram um conjunto de propriedades físicas para frações de petróleo de C_6 a C_{45} , que são expressas através do número de átomos de carbono. As propriedades apresentadas para estes grupos englobam a temperatura de ebulição média, densidade $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$, massa molar, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico.

As frações de petróleos *indefinidas* são aquelas nas quais os componentes pesados são agregados em um único componente e designados como C_{n+} .

Praticamente todos os petróleos extraídos da natureza contêm certa quantidade de frações pesadas que não são bem definidas e que são agrupadas em uma única fração (C_{n+}). Uma boa descrição das propriedades físicas das frações C_{n+} em uma mistura de hidrocarbonetos é essencial nos cálculos de equilíbrio de fases e em estudos de modelagem composicional (AHMED, 2007).

Para a utilização de qualquer modelo termodinâmico preditivo, como uma equação de estado, para calcular o comportamento volumétrico de misturas complexas de hidrocarbonetos, deve-se estimar o fator acêntrico, temperatura crítica e pressão crítica para as frações definidas e indefinidas presentes na mistura. A caracterização adequada destas frações indefinidas (C_{n+}) em termos de propriedades físicas e fatores acênticos tem atraído muita atenção na indústria do petróleo. WHITSON (1984) estudou a influência de vários esquemas de caracterização das frações C_{n+} na predição do comportamento volumétrico de misturas de hidrocarbonetos utilizando equações de estado.

Segundo WHITSON (1984), a quantidade de C_{7+} normalmente encontrada em petróleos varia de mais de 50% molar para óleos pesados para menos de 1% molar para óleos leves. Propriedades médias para o componente C_{7+} variam muito. Por exemplo, a massa molar de uma fração C_{7+} pode variar de 110 para 300 e a densidade de 0.7 a 1.0. Devido ao fato da fração C_{7+} ser uma mistura de milhares de componentes parafínicos, naftênicos, aromáticos e outros componentes orgânicos, este tipo de fração não pode ser caracterizada individualmente em termos de cálculo de propriedades com muita precisão.

Na ausência de dados analíticos de destilação ou análise cromatográfica para as frações C_{n+} em uma mistura de hidrocarbonetos, pode-se chegar a predições e conclusões que não traduzem a realidade se a fração C_{n+} é usada diretamente como um único componente nos cálculos de equilíbrio de fases. Faz-se necessário, portanto, uma

subdivisão deste tipo de fração em pseudocomponentes, que é um processo chamado de *Splitting*.

Tipicamente, os engenheiros são confrontados com o problema de caracterizar as frações C_{n+} , ou seja, determinar a distribuição molar (relação fração molar/massa molar) das frações C_{n+} , quando somente a fração molar ($z_{C_{n+}}$), a massa molar média ($M_{C_{n+}}$) e a densidade 60°F/60°F ($d_{C_{n+}}^{60/60}$) são conhecidos. Então, deve-se dividir adequadamente a fração C_{n+} em um número de pseudocomponentes caracterizados por fração molar, massa molar e densidade. Este procedimento de caracterização, quando realizado corretamente, deve reproduzir as propriedades medidas para a fração C_{n+} , isto é, $z_{C_{n+}}$, $d_{C_{n+}}^{60/60}$ e $M_{C_{n+}}$, de acordo com as equações a seguir:

$$\sum_1^{Np} z_i = z_{C_{n+}} \quad (3.6.1)$$

$$\sum_1^{Np} [z_i M_i] = z_{C_{n+}} M_{C_{n+}} \quad (3.6.2)$$

$$\sum_1^{Np} \frac{[z_i M_i]}{d_i^{60/60}} = \frac{z_{C_{n+}} M_{C_{n+}}}{d_{C_{n+}}^{60/60}} \quad (3.6.3)$$

em que Np é o número de pseudocomponentes gerados com o *Splitting*.

Diversos autores (KATZ, 1983; LOHRENZ, *et al.*, 1964; PEDERSEN, *et al.*, 1982; AHMED *et al.*, 1985) apresentaram diferentes métodos de *Splitting* para estender a distribuição molar das frações C_{n+} . Na maioria dos métodos, admite-se que a fração molar diminui exponencialmente com a massa molar ou com o número de átomos de carbono. Um modelo mais geral, baseado na distribuição gama de três parâmetros (WHITSON, 1983) tem sido aplicado com sucesso a muitos óleos e sistemas de gases condensados (WHITSON, 1984).

Para cálculos de precipitação de parafinas, segundo LIRA-GALEANA *et al.* (1996), um conjunto de pseudocomponentes com altas massas molares é desejável, sendo assim, é

de grande importância que as frações C_{n+} sejam expandidas em um conjunto de pseudocomponentes com elevados números de átomos de carbono e, conseqüentemente, altas massas molares. Estes autores admitiram que a distribuição molar das frações C_{n+} pode ser representada por uma distribuição gama, para os petróleos estudados. PAN *et al.* (1997), VAFAIE-SEFTI *et al.* (2000) e REMOLINA (2006) utilizaram a mesma abordagem de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) em seus cálculos.

Além disso, PEDERSEN e MICKELSEN (1997) concluíram que o modelo multisólido proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) apresenta um elevado grau de dependência em relação ao método de caracterização das frações C_{n+} . Neste sentido, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) sugerem que a divisão das frações pesadas em pseudocomponentes, para serem utilizados em uma equação de estado, pode, na verdade, ser empregada como um parâmetro de ajuste do modelo (LIRA-GALEANA e HAMMANI, 2000).

Portanto, a etapa de caracterização apresenta um importante papel nos cálculos de precipitação de parafinas através do modelo multisólido de LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

Neste trabalho, a distribuição gama de três parâmetros (WHITSON, 1983) foi utilizada para descrever a distribuição molar das frações C_{n+} . A distribuição gama de três parâmetros (WHITSON, 1983) é um modelo probabilístico que expressa a fração molar como uma função contínua da massa molar (distribuição molar). Ao contrário de outros métodos de *Splitting* disponíveis na literatura, a função gama tem a flexibilidade de descrever uma ampla classe de distribuições, através do ajuste de sua variância, que é deixada como um parâmetro ajustável. WHITSON (1983) expressou a distribuição gama de três parâmetros da seguinte forma:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta) / \beta\}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (3.6.4)$$

$$\text{Com } \beta = \frac{M_{C_{n+}} - \eta}{\alpha} \quad (3.6.5)$$

em que M é a massa molar, $p(M)$ é a função densidade de probabilidade e Γ é a função gama.

Os três parâmetros da Equação (3.6.4) são α , η e $M_{C_{n+}}$. O parâmetro α define a forma da distribuição, e seus valores normalmente variam de 0.5 a 2.5 para petróleos; se $\alpha = 1$, obtém-se uma distribuição exponencial. A aplicação da distribuição gama de três parâmetros para betume e resíduos de petróleo indica um limite superior para α de 25 a 30, que estatisticamente se aproxima de uma distribuição normal. A Figura 7 (AHMED, 2007), mostra o modelo de WHITSON (1983) para vários valores de α .

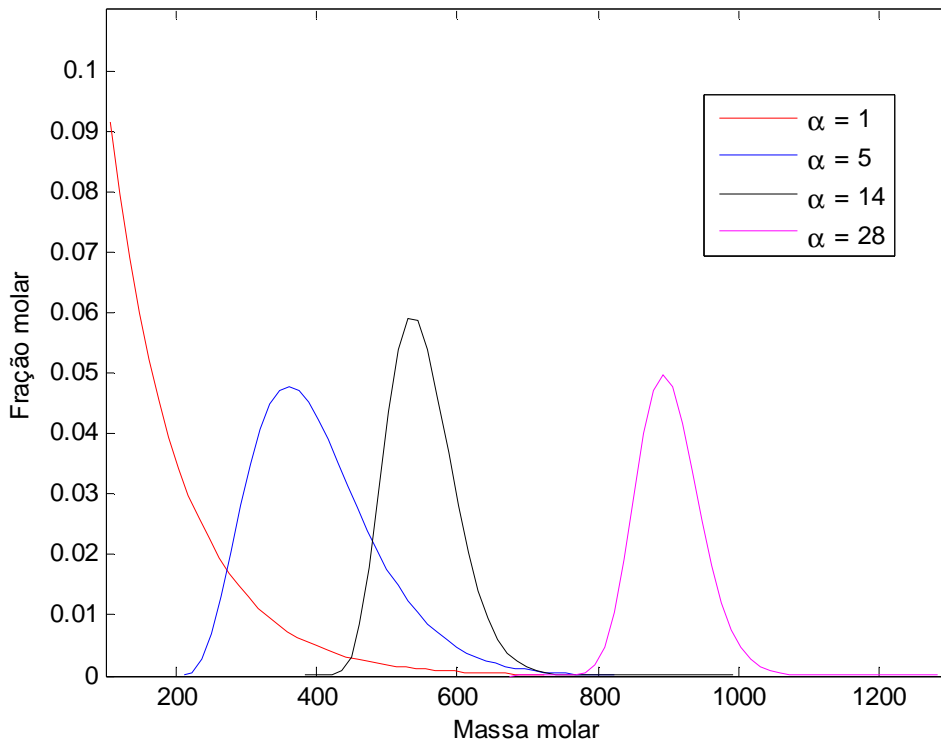


Figura 7- Ilustração do modelo de Whitson (1983) para diversos valores de α

O parâmetro $M_{C_{n+}}$ é a massa molar média da fração C_{n+} e o parâmetro η é definido como a massa molar mínima esperada na fração C_{n+} . Se a fração C_{n+} for definida como C_{7+} , então $\eta = 92$ e $\alpha = 1$ são boas estimativas para estes parâmetros (AHMED, 2007).

WHITSON *et al.* (1989) utilizaram pontos da quadratura Gaussiana para descrever a distribuição molar de uma fração C_{n+} através da distribuição gama. Nesta metodologia, o número de pontos de quadratura é igual ao número de pseudocomponentes desejados após o *Splitting*. Esta abordagem também foi utilizada neste trabalho.

REMOLINA *et al.* (2009) utilizaram a função gama de três parâmetros combinada com a quadratura gaussiana para a caracterização das frações pesadas, obtendo bons resultados no cálculo de precipitação de parafinas.

A Tabela a seguir mostra os pontos de quadratura Gaussiana (X e W) para $Np = 3$ e $Np = 5$, mostrados no trabalho de WHITSON *et al.* (1989).

Tabela 4- Funções variáveis (X) e Pesos (W) da quadratura Gaussiana

	X	W
Três pontos de quadratura (pseudocomponentes)		
1	0.415774556783	0.71109300992900
2	2.294280360279	0.27851773356900
3	6.289945082937	0.01038925650160
Cinco pontos de quadratura (pseudocomponentes)		
1	0.263560319718	0.521755610583
2	1.413403059107	0.398666811083
3	3.596425771041	0.0759424496817
4	7.085810005859	0.00361175867992
5	12.640800844276	0.0000233699723858

Os seguintes passos, disponíveis no trabalho de WHITSON *et al.* (1989) foram utilizados para o *Splitting* das frações C_{n+} .

Dados $z_{C_{n+}}$, $d_{C_{n+}}^{60/60}$ e $M_{C_{n+}}$:

Passo 1: Calcular o fator de caracterização de Watson (K_w), pela seguinte equação (WHITSON, 1983):

$$K_w = 4.5579 \left[\frac{(M_{C_{n+}})^{0.15178}}{(d_{C_{n+}}^{60/60})^{0.84573}} \right] \quad (3.6.7)$$

Passo 2: Selecionar o número de pseudocomponentes (Np) no qual será dividida a fração C_{n+} .

Passo 3: Baseando-se no número de pseudocomponentes escolhido, obter os Np valores para as variáveis de quadratura Gaussiana, X e W , como mostrado na Tabela 4. Outros pontos de quadratura (para Np maiores que 5) podem ser encontrados em ABRAMOWITZ e STEGUN (1970).

Passo 4: Especificar os parâmetros α , η da distribuição gama.

Passo 5: Especificar a massa molar da última fração (Np), chamada de M_{Np} . WHITSON *et al.* (1989) recomendam o seguinte valor:

$$M_{Np} = 2.5M_{Cn+} \quad (3.6.8)$$

Neste ponto, segundo AHMED (2007), pode-se utilizar um valor de M_{Np} maior que o calculado pela expressão (3.6.8), a fim de obter uma melhor caracterização. Portanto, a variável M_{Np} também pode ser considerada um parâmetro de ajuste da caracterização.

Passo 6: Calcular β modificado, β^* :

$$\beta^* = \frac{M_{Np} - \eta}{X_{Np}} \quad (3.6.9)$$

Passo 7: Calcular o parâmetro Ω :

$$\Omega = \exp \left[\frac{\alpha \beta^*}{M_{Cn+} - \eta} - 1 \right] \quad (3.6.10)$$

Passo 8: Calcular as frações molares (z_i) e os massas molares (M_i) dos Np pseudocomponentes obtidos, aplicando as seguintes correlações:

$$z_i = z_{Cn+} [W_i f(X_i)] \quad (3.6.11)$$

$$M_i = \eta + \beta * X_i \quad (3.6.12)$$

$$\text{com } f(X_i) = \frac{(X_i)^{\alpha-1} (1 + \ln \Omega)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \Omega^{X_i}} \quad (3.6.13)$$

ABRAMOWITZ e STEGUN (1970) aproximaram a função gama ($\Gamma(\alpha)$) para a seguinte expressão:

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i x^i \quad (3.6.14)$$

em que $0 \leq x \leq 1$, e,

$$A1 = -0.577191652$$

$$A2 = 0.988205891$$

$$A3 = -0.897056937$$

$$A4 = 0.918206857$$

$$A5 = -0.756704078$$

$$A6 = 0.482199394$$

$$A7 = -0.193527818$$

$$A8 = 0.035868343$$

Passo 9: Comparar a massa molar medida (M_{Cn+}), com a massa molar calculada após o *Splitting* (M_{Cn+}^*):

$$M_{Cn+}^* = \sum_1^{Np} \left(\frac{z_i}{z_{Cn+}} \right) M_i \quad (3.6.15)$$

Este passo é muito importante para a verificação se uma boa caracterização foi realizada. Caso a massa molar calculada após o *Splitting* ($M_{C_{n+}}^*$) não reproduza a experimental ($M_{C_{n+}}$), deve-se alterar algum parâmetro do modelo para que esta igualdade seja satisfeita.

Passo 10: Usando o valor de K_w (considerado constante para todas as frações) calculado no *passo 1*, calcular a densidade de cada pseudocomponente obtido, aplicando a equação:

$$d_i^{60/60} = 6.0108 \left[\frac{M_i^{0.17947}}{K_w^{1.18241}} \right] \quad (3.6.16)$$

Adicionalmente, a temperatura de ebulição (T_b) de cada pseudocomponente pode ser calculada através da expressão tradicional para o fator de caracterização de Watson (WATSON *et al.*, 1935).

$$K_w = \frac{T_{bi}^{1/3}}{d_i^{60/60}} \quad (3.6.17)$$

em que T_{bi} é a temperatura de ebulição do componente i , em °R.

A determinação de α e η pode ser realizada graficamente se conhecidos $M_{C_{n+}}$ e dados experimentais de destilação TBP. Como para os óleos estudados neste trabalho não havia dados de destilação TBP disponíveis, e por se tratarem de frações C_{n10+} , foram feitos testes para que se encontrassem os melhores valores para α e η . Estes testes foram realizados dentro da recomendação de que α deve ficar na faixa de 0.5 a 2.5 para fluidos de reservatórios (AHMED, 2007; WHITSON *et al.*, 1989).

Os resultados apresentados no Capítulo 5 são os obtidos com os melhores valores de α , η , N_p e M_{N_p} . Sabendo que a caracterização das frações C_{n+} representa uma etapa de fundamental importância no modelo multisólido, posteriormente, na Seção 5.7 é mostrado como variações de α e N_p alteram os resultados para a precipitação de parafinas.

Sendo assim, a partir da massa molar média, fração molar e densidade 60°F/60°F de cada fração C_{n+} , a distribuição gama de três parâmetros foi utilizada em conjunto com a quadratura gaussiana (WHITSON *et al.*, 1989) para a determinação da distribuição molar das frações C_{n+} de cada óleo estudado neste trabalho.

3.7. Análise PNA

Após o *Splitting* das frações C_{n+} , foi calculada a distribuição PNA para cada pseudocomponente gerado, evitando, assim, o uso de correlações médias para o cálculo de propriedades, que apesar de mostrar ser adequado para cálculo de equilíbrio líquido-vapor para diversos sistemas de óleo cru, pode não ser apropriado para cálculos de precipitação de parafinas (PAN *et al.*, 1997).

Segundo AHMED (2007), a distribuição PNA de uma fração de petróleo pode ser obtida experimentalmente a partir de dados experimentais de destilação ou cromatografia. No entanto, não temos estes dados disponíveis para os petróleos estudados neste trabalho, devendo, então, buscar correlações disponíveis na literatura para executar esta tarefa.

Para a obtenção da distribuição PNA, PAN *et al.* (1997) utilizaram uma função de decaimento exponencial para determinar a quantidade de parafinas e aproximaram a distribuição de aromáticos de acordo com dados experimentais de JAUBERT *et al.* (1995). A distribuição de naftênicos foi obtida por diferença.

Neste trabalho, a distribuição PNA foi obtida utilizando as correlações propostas por RIAZI e DAUBERT (1986). De acordo com as recomendações de PAN *et al.* (1997), com o objetivo de levar em conta as resinas e os asfaltenos, os pseudocomponentes com massas molares maiores que 800 g/mol foram considerados como aromáticos nesta dissertação.

De acordo com RIAZI e DAUBERT (1986), para um dado pseudocomponente, os percentuais molares de parafinas, naftênicos e aromáticos presentes neste pseudocomponente são dados pelas seguintes correlações.

- Para frações leves, $M < 200$:

$$P\% = 257 - 287.7S + 2.876CH \quad (3.7.1)$$

$$N\% = 52.641 - 0.7494(P\%) - 2.1811m \quad (3.7.2)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad (3.7.3)$$

- Para frações pesadas, $M \geq 200$:

$$P\% = 198.42 - 27.722RI - 15.643CH \quad (3.7.4)$$

$$N\% = 59.77 - 76.1745RI + 6.8048CH \quad (3.7.5)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%)$$

em que S é a densidade $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$, RI é a refratividade interceptada, CH é a relação carbono/hidrogênio e m é um parâmetro definido no trabalho de RIAZI e DAUBERT (1986). Os cálculos destes parâmetros foram realizados utilizando correlações disponíveis no trabalho de RIAZI e DAUBERT (1987).

4. Algoritmo/Métodos de Cálculo

O conjunto de equações que define o equilíbrio multisólido estudado neste trabalho constitui um problema tipo *flash* que pode ser resolvido pelo método de Newton, como foi realizado por LIRA-GALEANA *et al.* (1996). No entanto, neste trabalho, foi proposto um novo algoritmo de cálculo.

Nas seções a seguir, todo o desenvolvimento empregado para a obtenção do algoritmo é mostrado.

Os cálculos foram implementados no *software* Matlab.

4.1. Equacionamento para o *flash* vapor-líquido-multisólido

Para a realização dos cálculos de precipitação de parafinas, o sistema de equações descrito no Capítulo 3 tem que ser resolvido. Logo, foi desenvolvido um algoritmo tipo *flash*, inicialmente considerando um equilíbrio vapor-líquido-multisólido ("*flash* trifásico"), como descrito a seguir.

Neste capítulo $x_i^L = x_i$ ou x_i^P , em que o índice P representa os componentes que precipitam nas condições do sistema.

- Balanço de massa total do sistema

$$F = V + L + S \quad (4.1.1)$$

Sendo:

$$S = \sum_j^{C_s} n_j \quad \text{e} \quad \beta = \frac{V}{F} \quad (j = (C - C_s) + 1, \dots, C)$$

Dividindo a Equação (4.1.1) por F e isolando $\frac{L}{F}$:

$$\frac{L}{F} = 1 - \frac{V}{F} - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \quad (4.1.2)$$

$$\frac{L}{F} = 1 - \beta - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \quad (4.1.3)$$

- Balanço material para os componentes não precipitados, com ($i = 1, \dots, C-C_s$)

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad (4.1.4)$$

Sendo que $y_i = K_i x_i$ e $K_i = \frac{\phi_i^L(P, T, \underline{x})}{\phi_i^V(P, T, \underline{y})}$

Substituindo y_i na Equação (4.1.4):

$$z_i F = x_i L + K_i x_i V$$

Dividindo a equação anterior por F :

$$z_i = x_i \frac{L}{F} + K_i x_i \frac{V}{F}$$

Substituindo $\frac{V}{F}$ por β e $\frac{L}{F}$ pela Equação (4.1.3):

$$z_i = K_i x_i \beta + x_i \left(1 - \beta - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \right)$$

Rearranjando:

$$z_i - x_i \left(1 - \beta - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \right) - K_i x_i \beta = 0 \quad (4.1.5)$$

Isolando x_i :

$$z_i - x_i \left(1 - \beta - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} + K_i \beta \right) = 0$$

$$x_i = \frac{z_i}{\left(1 - \beta - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} + K_i \beta \right)} = \frac{z_i}{\left(\beta(K_i - 1) + 1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right)} \quad (i = 1, \dots, C - C_s) \quad (4.1.6)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (i = 1, \dots, C - C_s) \quad (4.1.7)$$

Sabemos que $\sum_1^C x_i = 1$ e $\sum_1^C y_i = 1$, mas, neste caso, devemos levar em conta também as frações molares nas fases líquida e vapor dos componentes precipitados.

Logo:

$$\sum_1^{C-C_s} x_i + \sum_{C-C_s+1}^C x_i^P = 1, \text{ em que o índice } P \text{ indica } \textit{componente precipitado} \quad (4.1.8)$$

$$\sum_1^{C-C_s} y_i + \sum_{C-C_s+1}^C y_i^P = 1 \quad (4.1.9)$$

Assim, podemos montar a "função *Flash*" para este caso:

$$\Phi(\beta) = \sum_1^{C-C_s} y_i - \sum_1^{C-C_s} x_i + \sum_{C-C_s+1}^C y_i^P - \sum_{C-C_s+1}^C x_i^P = 0 \quad (4.1.10)$$

$$\Phi(\beta) = \sum_1^{C-C_s} \frac{z_i(K_i - 1)}{\left(\beta(K_i - 1) + 1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right)} + \sum_{C-C_s+1}^C y_i^P - \sum_{C-C_s+1}^C x_i^P = 0 \quad (4.1.11)$$

É necessário computar a derivada de $\Phi(\beta)$, para a resolução da Equação (4.1.11) pelo método de Newton:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \sum_1^{C-C_s} \frac{-z_i(K_i - 1)^2}{\left(\beta(K_i - 1) + 1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F}\right)^2} \quad (4.1.12)$$

- Balanço material para os componentes precipitados, com ($i = (C - C_s) + 1, \dots, C$)

$$z_i^P F = x_i^P L + y_i^P V + n_i^P \quad (4.1.13)$$

Sendo que $y_i^P = K_i^P x_i^P$ e $K_i^P = \frac{\varphi_i^L(P, T, \underline{x})}{\varphi_i^V(P, T, \underline{y})}$

Dividindo a Equação (4.1.13) por F e substituindo $\frac{L}{F}$:

$$z_i^P = K_i^P x_i^P \beta + x_i^P \left(1 - \beta - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F}\right) + \frac{n_i^P}{F} \quad (4.1.14)$$

$$\text{Definindo } \beta_i^P = \frac{n_i^P}{F} \quad (4.1.15)$$

$$z_i^P = K_i^P x_i^P \beta + x_i^P \left(1 - \beta - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F}\right) + \beta_i^P \quad (4.1.16)$$

Logo:

$$x_i^P = \frac{z_i^P - \beta_i^P}{\beta(K_i^P - 1) + 1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F}} \quad i = (C - C_s) + 1, \dots, C \quad (4.1.17)$$

$$y_i^P = K_i^P x_i^P \quad i = (C-C_s) + 1, \dots, C \quad (4.1.18)$$

Isolando a Equação (4.1.17) para β_i^P :

$$\beta_i^P = z_i^P - x_i^P \left(\beta(K_i^P - 1) + 1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right) \quad (4.1.19)$$

Fazendo uso da igualdade de fugacidades entre a fase líquida e a fase sólida:

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = f_{Puro,i}^S \quad (4.1.20)$$

em que:

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = x_i^P \varphi(T, P, \underline{x}) P \quad (4.1.21)$$

Logo:

$$x_i^P = \frac{f_{Puro,i}^S}{\varphi(T, P, \underline{x}) P} \quad (4.1.22)$$

Substituindo (4.1.22) em (4.1.19):

$$\beta_i^P = z_i^P - \frac{f_{Puro,i}^S}{\varphi(T, P, \underline{x}) P} \left(\beta(K_i^P - 1) + 1 - \sum_j^{C_p} \frac{n_j}{F} \right) \quad (4.1.23)$$

4.2. Equacionamento para o *flash* líquido-multisólido

Caso não se forme fase vapor para uma determinada condição, será realizado o cálculo apenas “bifásico” (negligenciando a fase vapor). O equacionamento para o *flash* líquido-multisólido é mostrado a seguir.

- Balanço de massa total do sistema

$$F = L + S \quad (4.2.1)$$

Sendo $S = \sum_j^{Cs} n_j \dots\dots\dots(j = (C-C_s) + 1, \dots, C)$

Dividindo a Equação (4.2.1) por F e isolando $\frac{L}{F}$:

$$\frac{L}{F} = 1 - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \quad (4.2.2)$$

- Balanço material para os componentes não precipitados, com $(i = 1, \dots, C-C_s)$

$$z_i F = x_i L \quad (4.2.3)$$

Dividindo a equação anterior por F :

$$z_i = x_i \frac{L}{F}$$

Substituindo $\frac{L}{F}$ pela Equação (4.2.2):

$$z_i = x_i \left(1 - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \right)$$

Isolando x_i :

$$x_i = \frac{z_i}{\left(1 - \sum_j^{Cs} \frac{n_j}{F} \right)} \quad (i = 1, \dots, C-C_s) \quad (4.2.4)$$

Sabemos que $\sum_1^C x_i = 1$, mas, neste caso, devemos levar em conta também as frações molares dos componentes precipitados na fase líquida.

Logo:

$$\sum_1^{C-C_s} x_i + \sum_{C-C_s+1}^C x_i^P = 1, \text{ em que } P \text{ indica } \textit{componente precipitado} \quad (4.2.5)$$

Assim, podemos montar a "função *Flash*" para este caso:

$$\Phi \left(\sum_j \frac{n_j}{F} \right) = \sum_1^{C-C_s} \frac{z_i}{\left(1 - \sum_j \frac{n_j}{F} \right)} + \sum_{C-C_s+1}^C x_i^P - 1 = 0 \quad (4.2.6)$$

A derivada de F para a resolução do método de Newton é:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \sum_j \frac{n_j}{F}} = \sum_1^{C-C_s} \frac{z_i}{\left(1 - \sum_j \frac{n_j}{F} \right)^2} \quad (4.2.7)$$

- Balanço material para os componentes precipitados, com ($i = (C-C_s) + 1, \dots, C$)

$$z_i^P F = x_i^P L + n_i^P \quad (4.2.8)$$

Dividindo a Equação (4.2.8) por F :

$$z_i^P = x_i^P \left(1 - \sum_j \frac{n_j}{F} \right) + \frac{n_i^P}{F}$$

$$\text{Definindo: } \beta_i^P = \frac{n_i^P}{F}$$

$$z_i^P = x_i^P \left(1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right) + \beta_i^P$$

Logo:

$$x_i^P = \frac{z_i^P - \beta_i^P}{1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F}} \quad i = (C - C_s) + 1, \dots, C \quad (4.2.9)$$

Isolando a Equação anterior para β_i^P :

$$\beta_i^P = z_i^P - x_i^P \left(1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right) \quad (4.2.10)$$

Fazendo uso da igualdade de fugacidades entre a fase líquida e a fase sólida:

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = f_{Puro,i}^S \quad i = (C - C_s) + 1, \dots, C$$

Em que:

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = x_i^P \varphi(T, P, \underline{x}) P \quad i = (C - C_s) + 1, \dots, C$$

Logo:

$$x_i^P = \frac{f_{Puro,i}^S}{\varphi(T, P, \underline{x}) P} \quad (4.2.11)$$

Substituindo (4.2.11) em (4.2.10):

$$\beta_i^P = z_i^P - \frac{f_{Puro,i}^S}{\varphi(T, P, \underline{x}) P} \left(1 - \sum_j^{C_s} \frac{n_j}{F} \right) \quad (4.2.12)$$

A Figura 8 mostra o algoritmo desenvolvido para o cálculo da precipitação de parafinas.

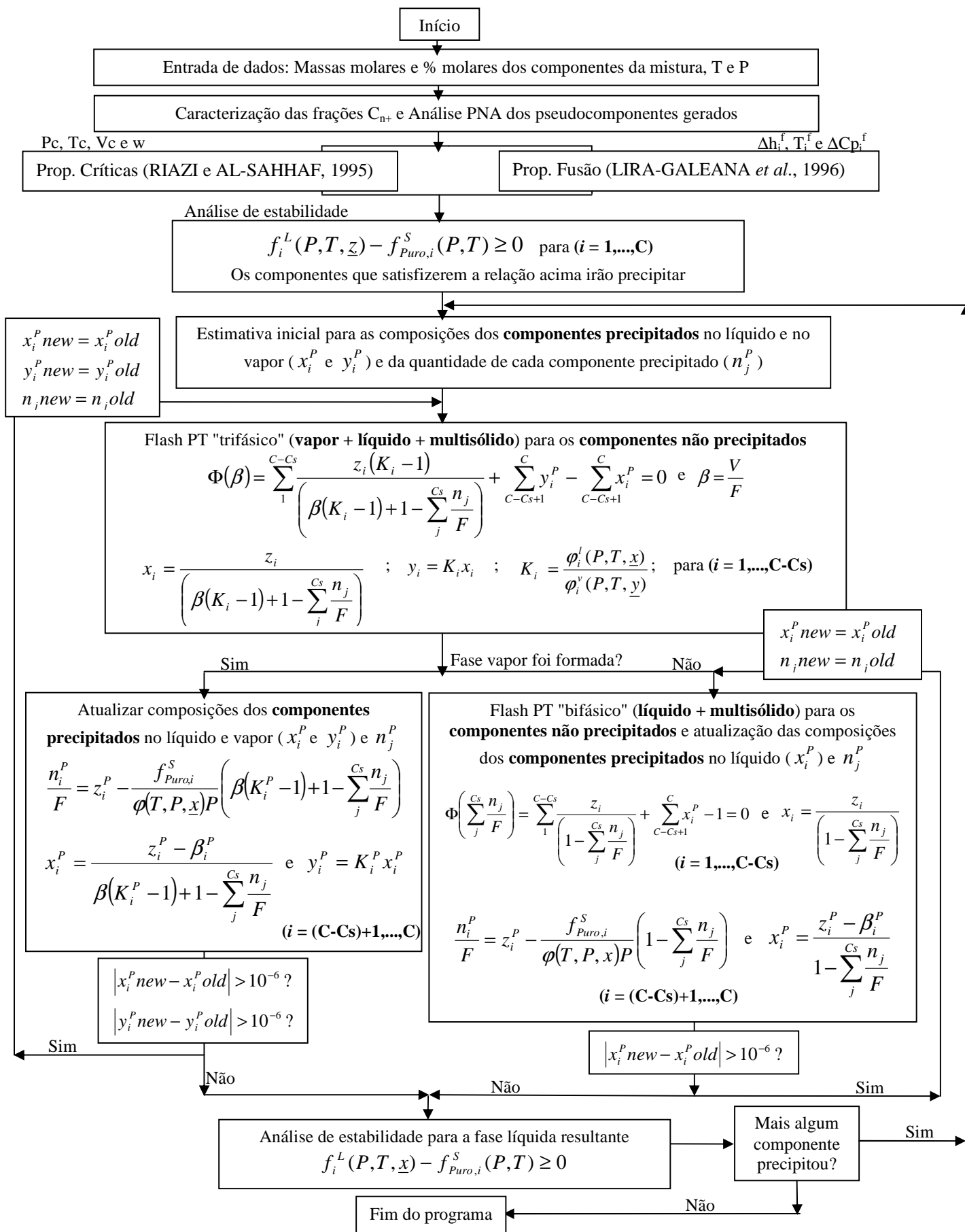


Figura 8- Algoritmo utilizado para o cálculo da precipitação de parafinas

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelo modelo multisólido modificado apresentado nos capítulos anteriores. Inicialmente, são mostrados os dados dos petróleos que foram retiradas da literatura para a realização dos cálculos. Em seguida, os resultados do *Splitting* e da análise PNA são mostrados. Posteriormente, os resultados da aplicação do modelo multisólido modificado para o cálculo da WAT e da quantidade de parafina precipitada são apresentados. Nestes cálculos, foram considerados o efeito de pressão e de gases leves na WAT e na quantidade de parafinas precipitada. Por fim, é apresentado um estudo do comportamento do modelo desta dissertação no caso de variações nos parâmetros do método de *Splitting*.

5.1. Óleos utilizados

Para a avaliação do modelo de precipitação de parafinas estudado neste trabalho, foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura (PAN *et al.*, 1997; RONNINGSEN *et al.*, 1997) para seis diferentes petróleos, que representam dados para petróleos nas condições de óleo vivo e óleo morto. A denominação destes petróleos é a mesma dos trabalhos citados acima.

Os dados dos petróleos Sintético, óleo 2, óleo 3 e óleo 4 foram retirados do trabalho de PAN *et al.* (1997), que contém dados experimentais de precipitação de parafinas e de WAT. Os dados das correntes óleo 4 e Sintético estão disponíveis apenas em condições de armazenagem, ou seja, com baixa quantidade de componentes leves (óleo morto), como CO₂, N₂ e CH₄. Já os dados das correntes óleo 2 e óleo 3 são apresentados nas condições de óleo vivo e morto.

As Tabelas 5 a 9 mostram os dados dos petróleos retirados de PAN *et al.* (1997).

Os dados dos petróleos óleo 10 e óleo 11 foram retirados do trabalho de RONNINGSEN *et al.* (1997), que contém dados experimentais sobre o efeito de gases dissolvidos (CO₂, N₂, C₁, C₂) e sobre o efeito de pressão na WAT. RONNINGSEN *et al.* (1997) avaliaram o impacto de gases dissolvidos na WAT através de um processo de liberação diferencial, onde a amostra original de um óleo (óleo vivo), com a quantidade inicial de gás, foi submetida a sucessivas reduções da pressão de saturação, até que o óleo ficasse livre de gás (óleo estabilizado/morto). A WAT foi medida para cada redução da

pressão de saturação. As Tabelas 10 e 11 mostram as composições para os óleos 10 e 11 originais e as composições obtidas por liberação diferencial.

Os dados de composição para o petróleo Sintético são apresentados no trabalho de PAN *et al.* (1997) já com a análise PNA realizada, como pode ser visualizado na Tabela 5, em que os índices P, N e A significam, respectivamente, Parafínico, Naftênico e Aromático. Os dados de composição originais (antes da análise PNA) não foram fornecidos. Sendo assim, a composição mostrada na Tabela 5 não necessita passar pelo processo de caracterização (*Splitting* e análise PNA). Este óleo, na verdade, será utilizado para mostrar o funcionamento do modelo multisólido modificado proposto e as características do gráfico quantidade de parafina precipitada *versus* temperatura.

Já para o óleo 4, não foram fornecidos dados suficientes para caracterização da fração C₄₀₊. No entanto, este óleo possui importantes dados experimentais de influência de componentes leves na WAT. Assim, com o objetivo de se estudar a influência de leves tendo dados experimentais de comparação, assim como para o óleo Sintético, os dados para o óleo 4 foram retirados do trabalho de PAN *et al.* (1997) já com a etapa de caracterização realizada.

Assim, o procedimento de caracterização implementado neste trabalho foi utilizado somente para os óleos 2, 3, 10 e 11. Os óleos Sintético e 4 tiveram seus dados já caracterizados retirados do trabalho de PAN *et al.* (1997).

Tabela 5- Dados do óleo Sintético, já caracterizado por PAN *et al.* (1997)

Óleo Sintético		
Componente	Composição (% molar)	Massa Molar (g/mol)
P-C ₅	40.0	72
P-C ₁₀	5.0	144
N-C ₁₀	5.0	142
A-C ₁₀	5.0	136
P-C ₁₅	5.0	212
N-C ₁₅	5.0	210
A-C ₁₅	5.0	204
P-C ₂₀	2.0	284
N-C ₂₀	3.0	282
A-C ₂₀	2.0	276
P-C ₂₅	1.0	352
N-C ₂₅	3.5	350
A-C ₂₅	2.5	344
P-C ₃₀	1.0	424
N-C ₃₀	2.0	422
A-C ₃₀	2.0	416
P-C ₃₅	1.0	492
N-C ₃₅	2.5	490
A-C ₃₅	1.5	484
P-C ₄₀	0.5	562
N-C ₄₀	1.0	560
A-C ₄₀	1.5	554
P-C ₄₅	0.5	632
N-C ₄₅	1.0	630
A-C ₄₅	1.5	624

Tabela 6- Dados do óleo 2 (PAN *et al.*, 1997)

Componente	Composição (% molar)		Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
	Óleo 2			
	Óleo morto	Óleo vivo		
N ₂	-	0.225		
CO ₂	-	1.365		
C ₁	-	51.283		
C ₂	0.087	7.344		
C ₃	0.536	4.430		
i-C ₄	0.301	0.755		
n-C ₄	1.204	2.037		
i-C ₅	1.008	0.772		
n-C ₅	1.730	1.097		
C ₆	3.701	1.967		
C ₇	8.213	2.524	92	0.7368
C ₈	10.623	3.456	105	0.7543
C ₉	6.672	2.101	120	0.7640
C ₁₀₊	65.888	20.644	282	0.8621

Tabela 7- Dados do óleo 3 (PAN *et al.*, 1997)

Componente	Composição (% molar)		Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
	Óleo 3			
	Óleo morto	Óleo vivo		
N ₂	-	0.266		
CO ₂	-	0.028		
C ₁	0.128	26.517		
C ₂	0.240	4.254		
C ₃	1.186	5.208		
i-C ₄	0.611	1.240		
n-C ₄	2.586	3.792		
i-C ₅	1.680	1.581		
n-C ₅	3.010	2.531		
C ₆	5.235	3.577		
C ₇	8.152	5.133	93	0.7260
C ₈	9.418	5.682	109	0.7346
C ₉	7.024	4.178	124	0.7621
C ₁₀₊	60.730	35.977	346	0.8997

Tabela 8- Dados do óleo 4 (sem caracterização) (PAN *et al.*, 1997)

Óleo 4		
Componente	Composição (% molar)	Massa Molar (g/mol)
C ₂	0.0041	30
C ₃	0.0375	44
i-C ₄	0.0752	58
n-C ₄	0.1245	58
i-C ₅	0.3270	72
n-C ₅	0.2831	72
C ₆	0.3637	86
C ₇	3.2913	100
C ₈	8.2920	114
C ₉	0.6557	128
C ₁₀	1.3986	142
C ₁₁	10.1595	156
C ₁₂	8.7254	170
C ₁₃	8.5434	184
C ₁₄	6.7661	198
C ₁₅	5.4968	212
C ₁₆	3.5481	226
C ₁₇	3.2366	240
C ₁₈	2.1652	254
C ₁₉	1.8098	268
C ₂₀	1.4525	282
C ₂₁	1.2406	296
C ₂₂	1.1081	310
C ₂₃	0.9890	324
C ₂₄	0.7886	338
C ₂₅	0.7625	352
C ₂₆	0.6506	366
C ₂₇	0.5625	380
C ₂₈	0.5203	394
C ₂₉	0.4891	408
C ₃₀	0.3918	422
C ₃₁	0.3173	436
C ₃₂	0.2598	450
C ₃₃	0.2251	464
C ₃₄	0.2029	478
C ₃₅	0.1570	492
C ₃₆	0.1461	506
C ₃₇	0.1230	520
C ₃₈	0.1093	534
C ₃₉	0.1007	548
C ₄₀₊	3.0994	700

Tabela 9- Dados do óleo 4, já caracterizado por PAN *et al.* (1997)

Óleo 4		
Componente	Composição (% molar)	Massa Molar (g/mol)
P-C ₁₀₋₁₄	12.2919	167
N-C ₁₀₋₁₄	10.5046	167
A-C ₁₀₋₁₄	22.7965	167
P-C ₁₅₋₁₉	3.4868	232
N-C ₁₅₋₁₉	4.6415	232
A-C ₁₅₋₁₉	8.1283	232
P-C ₂₀₋₂₄	0.9139	306
N-C ₂₀₋₂₄	1.1502	306
A-C ₂₀₋₂₄	3.5146	306
P-C ₂₅₋₂₉	0.3703	377
N-C ₂₅₋₂₉	0.5250	377
A-C ₂₅₋₂₉	2.0895	377
P-C ₃₀₋₃₄	0.1291	445
N-C ₃₀₋₃₄	0.2899	445
A-C ₃₀₋₃₄	0.9778	445
P-C ₃₅₊	0.0416	517
N-C ₃₅₊	0.3083	517
A-C ₃₅₊	0.2862	517
P-CP ₁	0.0632	616
N-CP ₁	0.2900	616
A-CP ₁	0.4127	616
P-CP ₂	0.0000	795
N-CP ₂	0.0667	795
A-CP ₂	1.2668	795

Tabela 10- Dados do óleo 10 (RONNINGSEN *et al.* , 1997)

Componente	Composição (% molar)					Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
	10-a	10-b	10-c	10-d	10-e		
N ₂	0.48	0.25	0.08	0.01	0		
CO ₂	4.04	3.65	2.87	1.28	0.03		
C ₁	57.41	41.76	23.88	5.21	0.05		
C ₂	9.28	9.34	8.75	5.89	0.24		
C ₃	5.62	6.65	7.68	7.75	0.82		
i-C ₄	1.004	1.29	1.63	1.91	0.38		
n-C ₄	2.22	2.97	3.89	4.78	1.22		
i-C ₅	0.83	1.19	1.64	2.17	0.98		
n-C ₅	1.05	1.53	2.15	2.89	1.5		
C ₆	1.35	2.08	3.02	4.22	3.62		
C ₇	2.21	3.62	5.38	7.64	8.52	91.4	0.739
C ₈	2.59	4.35	6.54	9.36	12.11	103.0	0.771
C ₉	1.49	2.55	3.86	5.55	7.88	118.5	0.785
C ₁₀₊	10.43	18.78	28.63	41.34	62.64	252.0	0.860
Pressão de Saturação (bar)	332	200	100	25	1		

Tabela 11- Dados do óleo 11 (RONNINGSEN *et al.* , 1997)

Componente	Composição (% molar)						Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
	11-a	11-b	11-c	11-d	11-e	11-f		
N ₂	0.29	0.13	0.04	0.01	0.02	0		
CO ₂	5.57	4.92	3.89	2.76	1.77	0.04		
C ₁	55.62	38.23	21.97	10.99	4.81	0.06		
C ₂	9.06	9	8.38	7.17	5.65	0.26		
C ₃	5.08	6.03	6.82	7.06	6.81	0.81		
i-C ₄	0.91	1.18	1.45	1.61	1.67	0.37		
n-C ₄	1.87	2.53	3.21	3.65	3.87	1.09		
i-C ₅	0.7	1.02	1.35	1.59	1.74	0.84		
n-C ₅	0.8	1.18	1.58	1.88	2.07	1.14		
C ₆	1.07	1.68	2.33	2.83	3.16	2.74		
C ₇	1.95	3.26	4.6	5.64	6.35	6.9	90.5	0.746
C ₈	2.27	3.89	5.55	6.82	7.71	9.52	102.6	0.773
C ₉	1.39	2.42	3.47	4.28	4.84	6.43	116.7	0.793
C ₁₀₊	13.42	24.53	35.38	43.72	49.56	69.8	290.0	0.876
Pressão de Saturação (bar)	378	200	100	50	25	1		

5.2. Resultados da Caracterização/Análise PNA

Conforme a seção anterior, somente os óleos 2, 3, 10 e 11 passaram pelo método de caracterização/análise PNA utilizado neste trabalho.

Como mostrado no Capítulo 3, esta etapa de caracterização é constituída de uma etapa de subdivisão das fração C_{n+} (*Splitting*), na qual a distribuição gama de três parâmetros foi utilizada em conjunto com a quadratura gaussiana (WHITSON *et al.*, 1989). Em seguida, as correlações de RIAZI e DAUBERT (1986) foram empregadas para a determinação da distribuição PNA para cada fração de petróleo gerada.

Para a realização do *Splitting*, é necessária a especificação dos parâmetros da distribuição gama (α , η e $M_{C_{n+}}$), do número de pontos de quadratura (igual ao número de frações geradas, Np) e da massa molar da última fração (M_{Np}) para cada corrente estudada. Os valores de $M_{C_{n+}}$ foram retirados da literatura e os valores de α , η , Np e M_{Np} foram obtidos após testes buscando os valores que fornecessem a melhor predição de precipitação de parafinas.

Estes testes foram realizados seguindo os seguintes critérios:

- Como indicado na literatura, α e η podem ser calculados a partir de dados de destilação, que não estão disponíveis para os óleos estudados. Assim, foram realizados testes para valores de α no intervalo de 0.5 a 2.5, que são recomendados na literatura para fluidos de reservatório (AHMED, 2007).
- Os valores de η e M_{Np} foram variados até que a massa molar média calculada pela Equação (3.6.13) ficasse similar à experimental ($M_{C_{n+}}$).

Foram testados 3, 5, 8, 10 e 12 pontos de quadratura (Np) para os óleos estudados. Para todos os óleos, os melhores resultados foram obtidos para 8 pontos de quadratura.

A Tabela 12 mostra o melhor conjunto de parâmetros obtidos para a determinação da caracterização de cada óleo estudado.

Tabela 12- Melhor conjunto de parâmetros obtidos para a caracterização

Parâmetro	Óleo 2	Óleo 3	Óleo 10-a	Óleo 11-a
α	2	2	1	1
η	155	170	165	165
Np	8	8	8	8
M_{Np}	900	800	800	900

A Tabela 13 mostra os resultados das caracterizações das frações C_{n+} para os óleos 2 (morto), 3 (morto), 10-a e 11-a. Estas foram as composições utilizadas para a obtenção dos resultados que serão apresentados nas seções a seguir. Os resultados das caracterizações dos óleos 2 (vivo), 3 (vivo), 10b-e e 11b-f podem ser consultados no Apêndice 1.

Para ilustrar como o modelo multisólido é dependente da etapa de caracterização, na Seção 5.7 é mostrado o comportamento do modelo para diferentes valores dos parâmetros α e número de pontos de quadratura.

Tabela 13- Resultados para o *Splitting* e análise PNA para os óleos 2, 3, 10-a e 11-a

Componente	Óleo 2 (morto)		Óleo 3 (morto)		Óleo 10-a		Óleo 11-a	
	% molar	MM (g/mol)	% molar	MM (g/mol)	% molar	MM (g/mol)	% molar	MM (g/mol)
P-PS1	0.8400	161	0.0027	175	0.0088	170	0.0094	170
N-PS1	0.2000	161	0.0008	175	0.0024	170	0.0026	170
A-PS1	0.1400	161	0.0007	175	0.0025	170	0.0025	170
P-PS2	6.1600	184	0.0234	195	0.0144	190	0.0157	194
N-PS2	2.1800	184	0.0091	195	0.0051	190	0.0059	194
A-PS2	1.8600	184	0.0094	195	0.0062	190	0.0067	194
P-PS3	2.7300	228	0.0132	232	0.0013	228	0.0037	237
N-PS3	9.7800	228	0.0532	232	0.0138	228	0.0156	237
A-PS3	8.0300	228	0.0443	232	0.0120	228	0.0131	237
P-PS4	5.8300	294	0.0414	288	0.0042	284	0.0057	302
N-PS4	7.8600	294	0.0657	288	0.0089	284	0.0120	302
A-PS4	6.0100	294	0.0516	288	0.0073	284	0.0097	302
P-PS5	3.2300	385	0.0401	364	0.0021	361	0.0041	392
N-PS5	4.2000	385	0.0611	364	0.0051	361	0.0078	392
A-PS5	3.1300	385	0.0470	364	0.0041	361	0.0062	392
P-PS6	0.6800	506	0.0194	466	0.0005	464	0.0010	511
N-PS6	1.4000	506	0.0416	466	0.0023	464	0.0045	511
A-PS6	1.1100	506	0.0332	466	0.0019	464	0.0038	511
P-PS7	0.0000	668	0.0009	604	0.0000	602	0.0000	671
N-PS7	0.2600	668	0.0206	604	0.0008	602	0.0021	671
A-PS7	0.2300	668	0.0180	604	0.0005	602	0.0014	671
P-PS8	0.0000	900	0.0000	800	0.0000	800	0.0000	900
N-PS8	0.0000	900	0.0068	800	0.0001	800	0.0000	900
A-PS8	0.0300	900	0.0027	800	0.0001	800	0.0009	900

5.3. Análise para o Óleo Sintético

A Figura 9 mostra a curva de precipitação de parafinas para o óleo sintético calculada com o modelo multisólido modificado desenvolvido nesta dissertação. Como pode ser visualizado, o resultado obtido com o novo modelo ficou bem próximo ao obtido por PAN *et al.* (1997). Esta figura também apresenta detalhadamente a ordem na qual cada componente precipita, ou seja, a ordem na qual cada fase sólida é formada. É importante ressaltar que esta ordem foi praticamente a mesma obtida nos cálculos de PAN *et al.* (1997).

A Figura 10 ilustra como é o modelo multisólido para a precipitação de parafinas utilizando a curva obtida para o Óleo Sintético como exemplo. Como mostrado na Figura 10, a precipitação se inicia quando a temperatura atinge a WAT. Abaixo da WAT, a precipitação de parafinas é representada por um processo de deposição consecutivo, onde fases sólidas puras são formadas, cada uma completamente imiscível nas outras. A uma dada temperatura, a quantidade total de parafinas precipitadas é a soma das contribuições de todas as fases sólidas que existem em equilíbrio com o líquido e vapor nesta temperatura.

PEDERSEN *et al.* (1989) e RONNINGSEN *et al.* (1991), mostraram que o sólido precipitado a partir de correntes de petróleo consiste principalmente de parafinas, isoparafinas e naftênicos, e que os aromáticos não precipitam. PHILP (1994) determinou experimentalmente que somente hidrocarbonetos mais pesados que C₁₅ estão presentes no sólido precipitado.

Sendo assim, analisando a Figura 9, é possível confirmar as mesmas características citadas no parágrafo anterior e já observadas no trabalho de PAN *et al.* (1997), ou seja, na fase sólida não há presença de aromáticos e o componente mais leve a precipitar foi o P-C₁₅, somente na temperatura de 235 K. Pode-se ainda concluir que em altas temperaturas, as n-parafinas são os constituintes predominantes do sólido precipitado, entretanto, conforme a temperatura vai diminuindo, a contribuição dos naftênicos se torna importante.

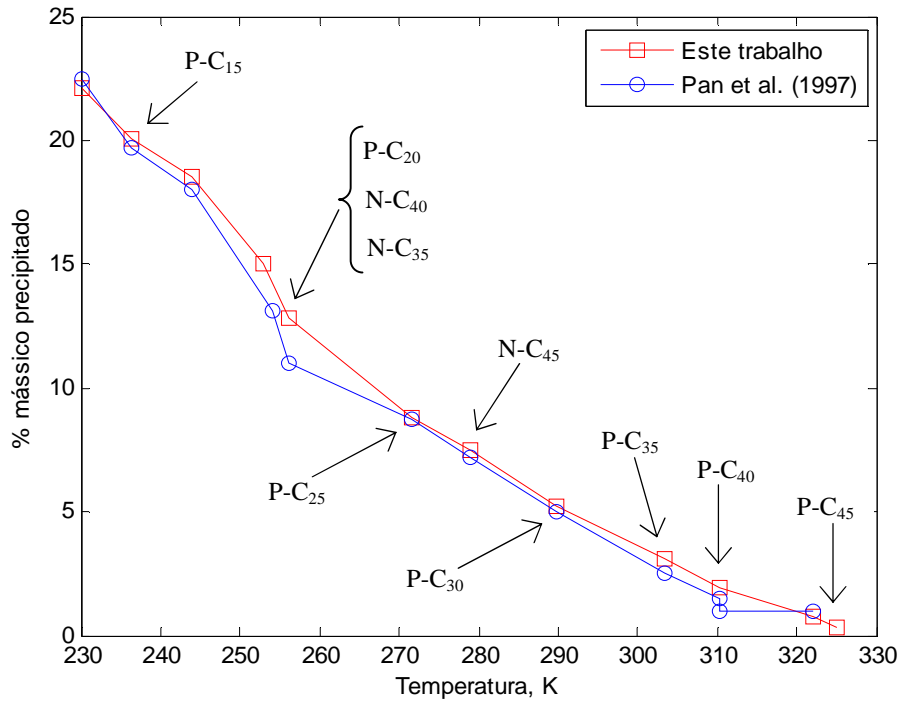


Figura 9- Curva de precipitação de parafinas para o óleo Sintético e descrição de cada componente precipitado ($p = 1 \text{ atm}$)

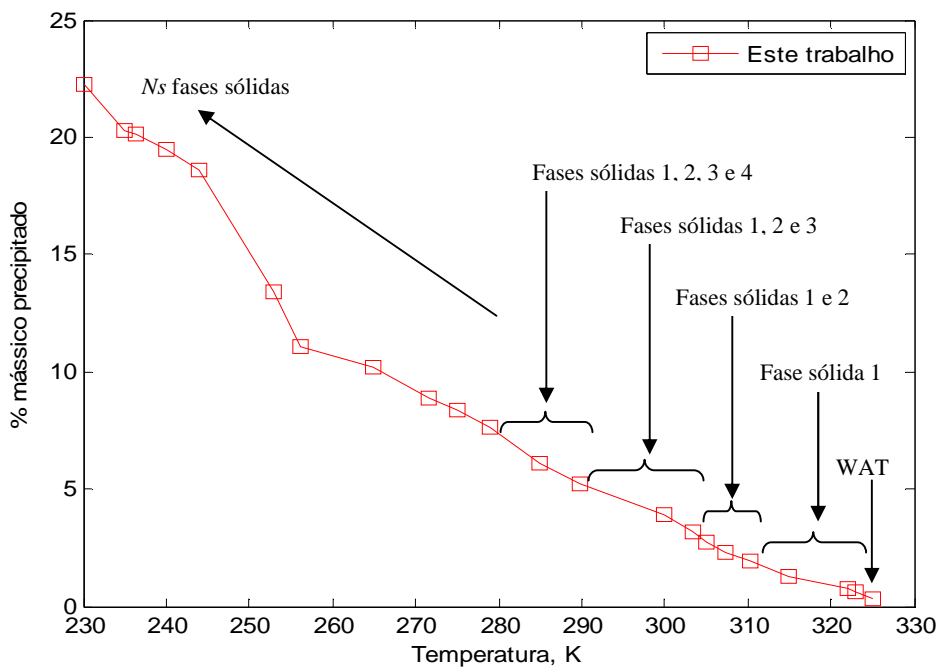


Figura 10- Descrição do modelo multisólido utilizando o óleo Sintético como exemplo

5.4. Curvas de precipitação de parafinas

Nesta seção são mostradas as curvas de quantidade de parafina precipitada em função da temperatura para os óleos 2 (morto e vivo), 3 (morto e vivo), comparando os resultados obtidos neste trabalho com dados experimentais (quando disponível) e com os resultados de PAN *et al.* (1997).

As Figuras 11 e 12 apresentam os cálculos de precipitação de parafinas para os óleos 2 e 3 na condição de óleo morto a 1 bar de pressão.

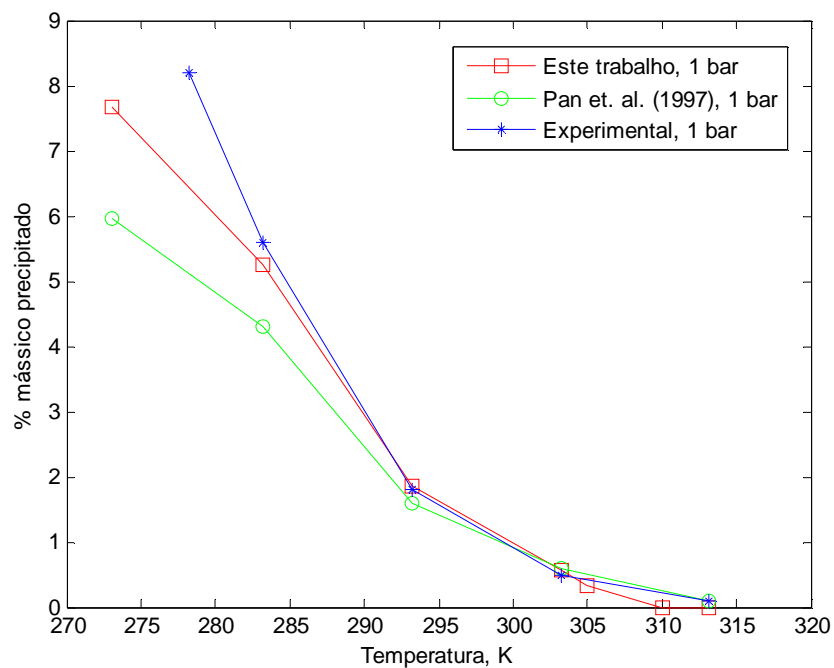


Figura 11- Curva de precipitação de parafinas para o óleo 2 morto

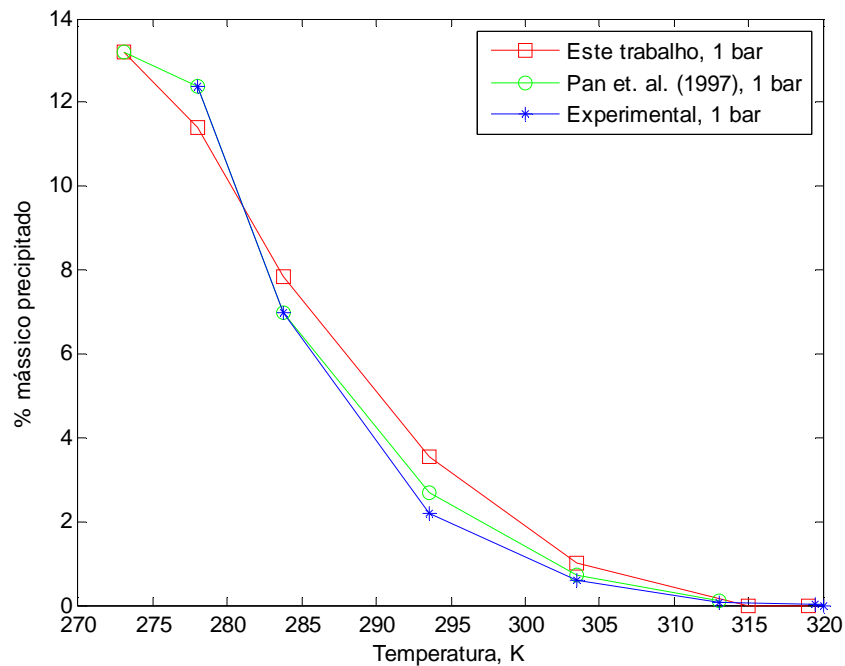


Figura 12- Curva de precipitação de parafinas para o óleo 3 morto

Como pode ser observado nas Figuras 11 e 12, as tendências calculadas para a quantidade de sólido precipitado com a temperatura estão de acordo com os dados experimentais. Estas figuras indicam que a consideração de um modelo multisólido representa bem o processo de precipitação de parafinas para correntes reais de petróleo.

Para a pressão de 1 bar considerada nos cálculos não foi formada fase vapor para ambos os óleos, devido ao fato destes óleos estarem na condição de óleo morto, ou seja, praticamente livre de gases leves. A fase vapor pode ser observada se calcularmos as curvas de precipitação para os óleos 2 e 3 na condição de óleo vivo. As Figuras 13 e 14 mostram estas curvas para a pressão de 1 bar e as Tabelas 14 e 15 mostram as frações vaporizadas molares para algumas temperaturas.

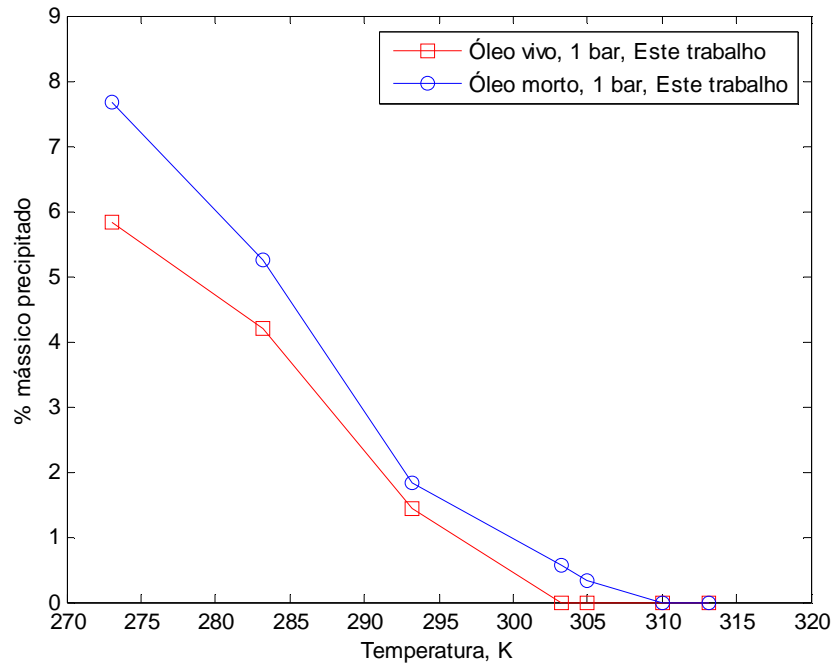


Figura 13- Curva de precipitação de parafinas para o óleo 2 vivo

Tabela 14- Quantidade de vapor formada para o Óleo 2 vivo

	Óleo 2 vivo				
Temperatura (K)	275	280	285	290	295
Fração vaporizada molar	0.6724	0.6763	0.6801	0.6838	0.6875

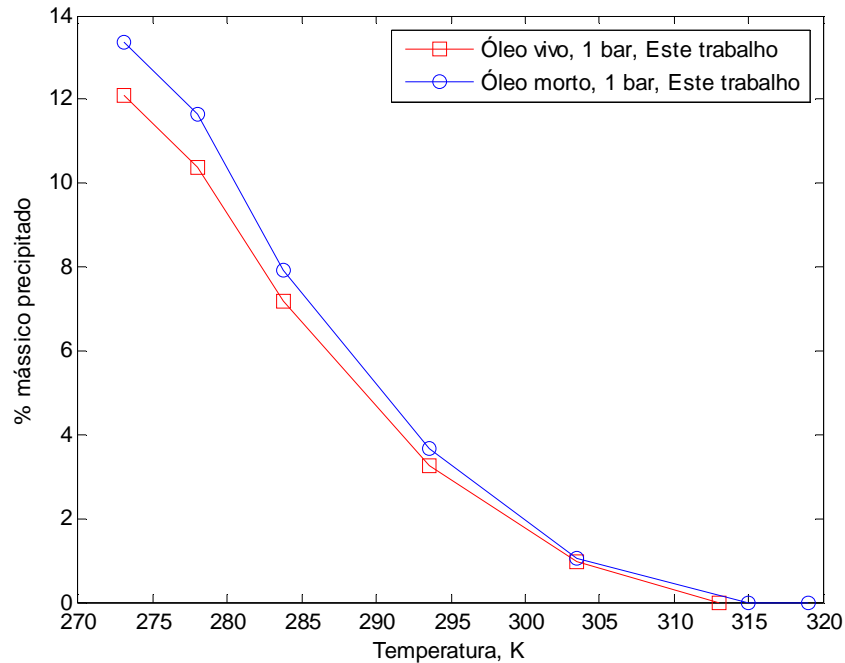


Figura 14- Curva de precipitação de parafinas para o óleo 3 vivo

Tabela 15- Quantidade de vapor formada para o Óleo 3 vivo

	Óleo 3 vivo				
Temperatura (K)	273	278	283	293	303
Fração vaporizada molar	0.3766	0.3830	0.3892	0.4017	0.4150

Através da análise destes resultados para os óleos 2 e 3 vivos, pode-se concluir que a presença de componentes leves leva a uma diminuição da WAT e de quantidade de parafinas precipitadas. No caso de um aumento da pressão do sistema, espera-se um aumento da solubilidade dos compostos leves na fase líquida, o que acarretaria em uma diminuição ainda maior da WAT e da quantidade de parafinas precipitadas. Este fato pode ser observado na Figura 15, que apresenta o comportamento da curva de precipitação para o óleo 3 vivo na pressão de 130 bar. Na Seção 5.6, será realizado um estudo mais detalhado sobre o efeito de componentes leves sobre a precipitação de parafinas.

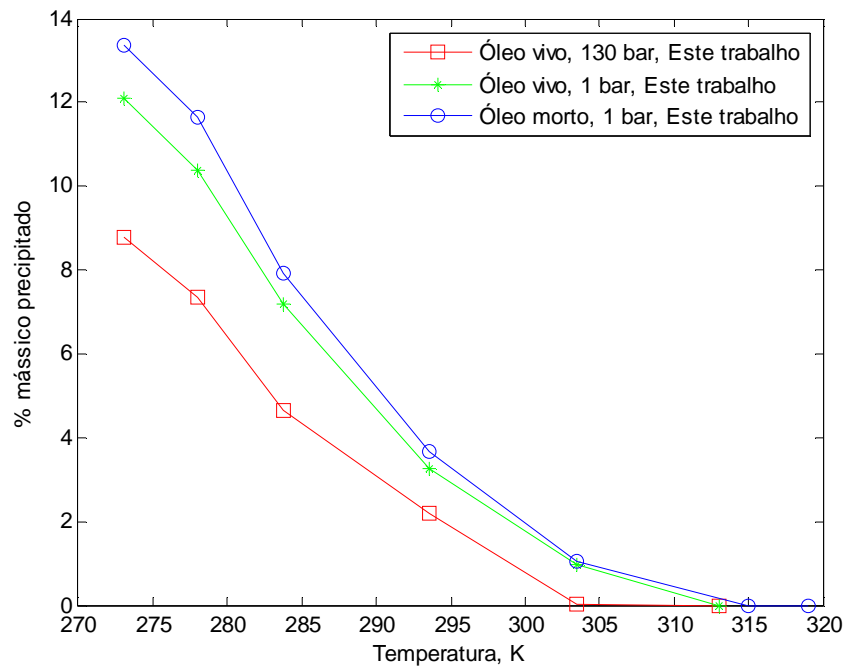


Figura 15- Curva de precipitação de parafinas para o óleo 3 em diferentes pressões

5.5. Efeito de pressão

Estudos realizados na literatura e dados experimentais para petróleos na condição de óleo morto (PAN *et al.*, 1997; FIROOZABADI, 1999) mostram que um aumento na pressão gera um aumento na WAT. Os resultados obtidos neste trabalho (Figuras 16 e 17) também mostram que com o aumento da pressão a temperatura na qual se inicia a precipitação também aumenta.

Este aumento na WAT acontece devido à diminuição da solubilidade na fase líquida dos componentes que precipitam, fazendo com que estes componentes venham a precipitar antes, ou seja, a temperaturas mais elevadas (PAN *et al.*, 1997; FIROOZABADI, 1999).

Segundo PAN *et al.* (1997) e FIROOZABADI (1999), a solubilidade no líquido do primeiro componente a precipitar, que se espera ser uma parafina pesada, pode ser expressa como:

$$x_i^L \approx F(T) \exp \left[-\frac{P(v_i^L - v_i^S)}{RT} \right] \quad (5.5.1)$$

em que x_i^L é a fração molar (solubilidade) no líquido para o componente i , $F(T)$ é um parâmetro que é função da temperatura, e v_i^L e v_i^S são os volumes molares do componente i no líquido e no sólido.

O volume molar do líquido possui uma fraca dependência com a pressão, e o efeito de pressão no volume molar do sólido pode ser desprezado. A pressão aparece explicitamente na Equação (5.5.1), e o seu aumento resulta em uma diminuição da solubilidade na fase líquida dos componentes que precipitam. Ou seja, com o aumento da pressão, a WAT também aumenta.

A Figura 16 mostra o cálculo do efeito de pressão na WAT para os óleos 2 e 3. Já a Figura 17 mostra o mesmo resultado para o óleo 4, em comparação com os dados experimentais.

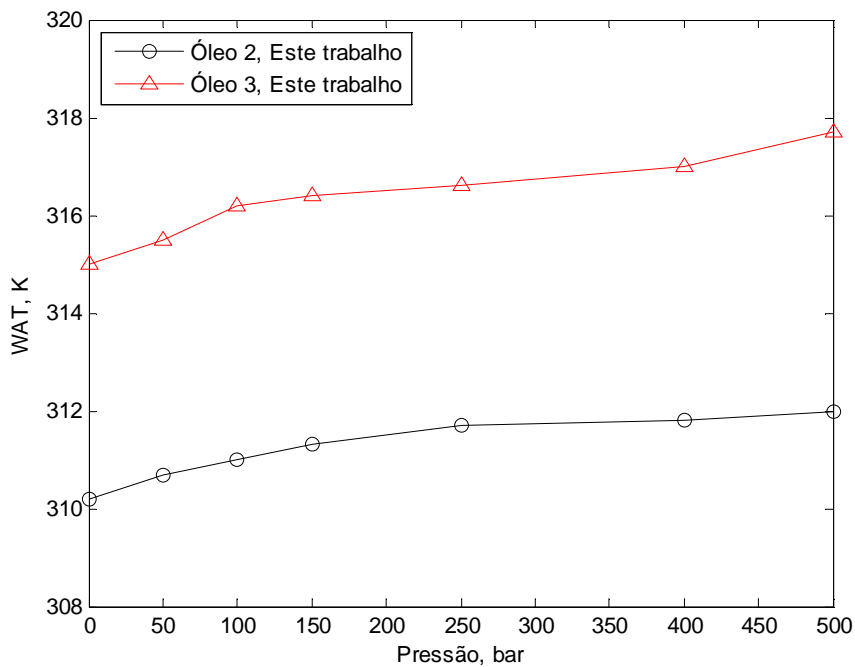


Figura 16- Efeito de pressão na WAT para os óleos 2 e 3 (morto)

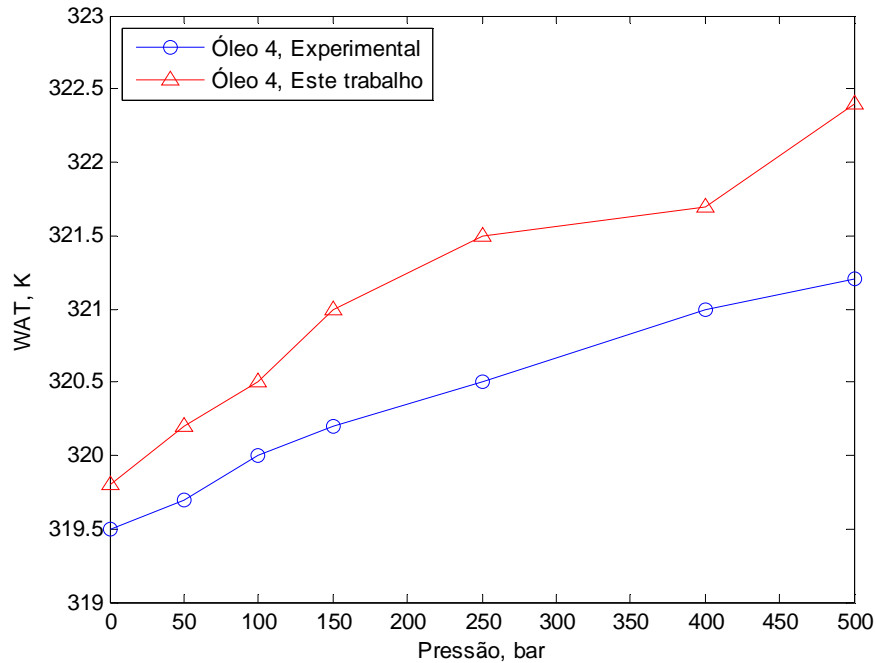


Figura 17- Efeito de pressão na WAT para o óleo 4

Como pode ser verificado, as Figuras 16 e 17 confirmam que a WAT aumenta com o aumento da pressão do sistema. Analisando-se a Figura 17, também pode ser observada a concordância entre os dados experimentais de WAT para o óleo 4 e os calculados pelo modelo multisólido modificado deste trabalho.

5.6. Efeito de composição sobre a quantidade precipitada e a WAT

Para o estudo do efeito de composição, sobre a quantidade de parafina precipitada e sobre a WAT para alguns óleos estudados neste trabalho, foi considerado o efeito de gases dissolvidos, como CO_2 , N_2 e CH_4 .

A Figura 18 mostra dados medidos e calculados quando há mistura de CO_2 e CH_4 (em base molar) com o óleo 4.

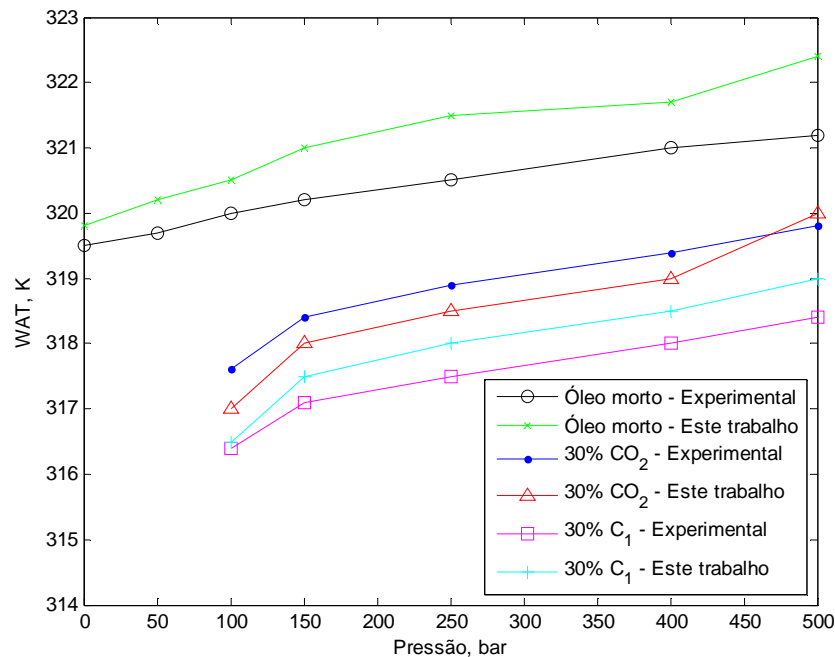


Figura 18- Efeito de pressão e composição na WAT para o óleo 4

Como mostrado na Figura 18, quando compostos leves, como CO₂ e CH₄ são misturados ao óleo, ocorre uma diminuição na WAT quando comparada à do óleo cru/morto.

Esta diminuição ocorre devido à solubilidade dos componentes leves na fase líquida. Estes componentes atuam como solventes, dissolvendo os componentes pesados e, conseqüentemente, inibindo a precipitação.

Além disso, é importante ressaltar que quando pressurizamos um óleo com compostos leves, existem dois efeitos opostos agindo sobre o sistema. A pressão tende a aumentar a WAT, enquanto que os gases dissolvidos a diminuem.

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos para os óleos 10 e 11 (RONNINGSEN *et al.*, 1997). Como mencionado anteriormente, os óleos originais (10-a e 11-a), com a quantidade original de gás, foram submetidos a sucessivas liberações de gás, até chegarem a condição de óleo livre de gás (óleo morto/estabilizado). Para cada corrente, a WAT foi medida em uma pressão absoluta maior que a pressão de saturação do óleo original (vivo),

de forma a garantir que todo o sistema fique em fase líquida. Desta maneira, os autores avaliaram a influência de gases dissolvidos (CO₂, N₂, C₁, C₂) na WAT.

Tabela 16- Valores medidos e calculados de WAT para os Óleos 10 e 11

Óleo	Pressão (bar)	WAT (°C)			
		Experimental	Este trabalho	PEDERSEN (1995)	RONNINGSEN <i>et al.</i> (1997)
Óleo 10-a	420	16	15.5	40	18
Óleo 10-b	420	20	18.5	38	23
Óleo 10-c	420	24.5	22.5	38	29
Óleo 10-d	420	25.5	27.5	39	33
Óleo 10-e	420	28	29.5	41	38
Óleo 11-a	420	24	23	38	25
Óleo 11-b	420	27	25	37	31
Óleo 11-c	420	33.5	30	38	36
Óleo 11-d	420	39	36	39	38
Óleo 11-e	420	40	38.5	39	40
Óleo 11-f	420	42	39	41	44

A Tabela 17 mostra os desvios relativos percentuais entre os dados experimentais e os dados calculados por este trabalho, fazendo uma comparação com os resultados obtidos por PEDERSEN (1995) e RONNINGSEN *et al.* (1997). A seguinte expressão foi utilizada para o cálculo dos desvios:

$$Desvio\% = \left(\frac{|WAT_{exp} - WAT_{calc}|}{WAT_{exp}} \right) \times 100 \quad (5.6.1)$$

Tabela 17- Desvios relativos no cálculo da WAT para os Óleos 10 e 11

Óleo	Desvio%		
	Este trabalho	PEDERSEN (1995)	RONNINGSEN <i>et al.</i> (1997)
Óleo 10-a	3.1	150.0	12.5
Óleo 10-b	7.5	90.0	15.0
Óleo 10-c	8.2	55.1	18.4
Óleo 10-d	7.8	52.9	29.4
Óleo 10-e	5.4	46.4	35.7
Óleo 11-a	4.2	58.3	4.2
Óleo 11-b	7.4	37.0	14.8
Óleo 11-c	10.4	13.4	7.5
Óleo 11-d	7.7	0.0	2.6
Óleo 11-e	3.8	2.5	0.0
Óleo 11-f	7.1	2.4	4.8

Como pode ser visualizado na Tabela 16, conforme os gases vão sendo liberados, a WAT aumenta, confirmando que estes componentes leves atuam como solventes e, portanto, diminuem a WAT.

Analisando os desvios mostrados na Tabela 17, pode-se concluir que os resultados para o cálculo da WAT obtidos com as modificações propostas neste trabalho ficaram próximos aos medidos experimentalmente, e melhores para a maioria dos óleos em comparação com os resultados de PEDERSEN (1995) e RONNINGSEN *et al.* (1997). Isto indica que o algoritmo de cálculo desenvolvido é eficiente para a predição da WAT, que é um dos principais parâmetros no estudo de precipitação de parafinas.

5.7. Efeito da caracterização

Esta seção mostra o comportamento do modelo multisólido modificado estudado nesta dissertação com a variação dos parâmetros de caracterização, que são os parâmetros α , η , $M_{C_{n+}}$, o número de pontos de quadratura (número de frações geradas, Np) e a massa molar da última fração (M_{Np}).

Para avaliar a dependência do modelo com a etapa de caracterização, somente o parâmetro α e o número de frações geradas (Np) foram alterados. Esta alteração aconteceu separadamente, ou seja, quando α foi variado, o Np e os outros parâmetros (η , $M_{C_{n+}}$ e

M_{Np+}) foram mantidos com os melhores valores obtidos após testes, que são mostrados na Tabela 12. O mesmo raciocínio se aplica quando o Np foi variado. Somente os óleos 2 e 3 (condição de óleo morto) foram considerados neste estudo.

Para ambos os óleos, foram realizadas simulações com 5, 8 (melhor valor) e 10 pseudocomponentes (Np) e para os valores de 1, 2 (melhor valor) e 2.5 para o parâmetro α .

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas de precipitação de parafinas para o óleo 2, para diferentes valores de Np e α (variados separadamente), respectivamente.

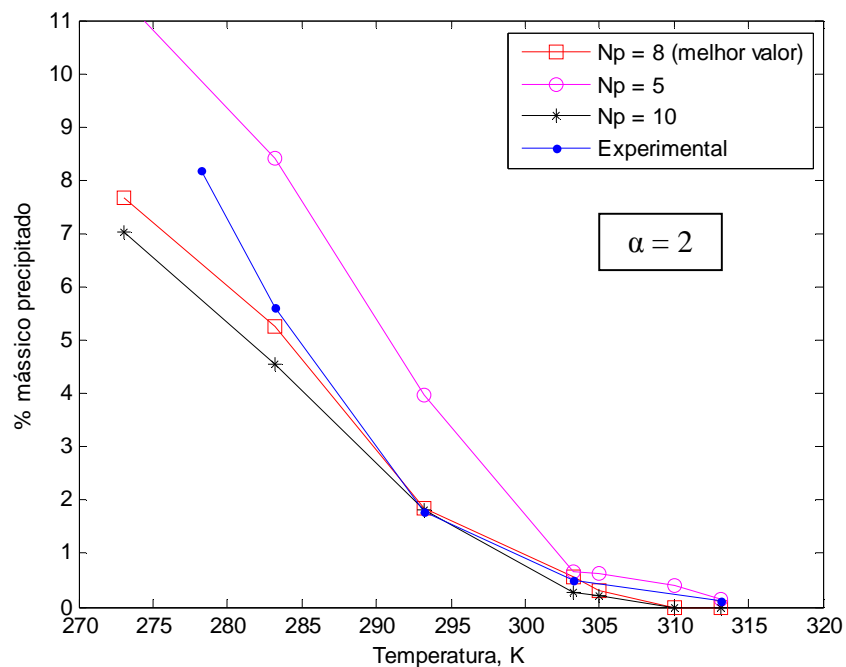


Figura 19- Efeito do parâmetro Np na precipitação para o óleo 2 (morto)

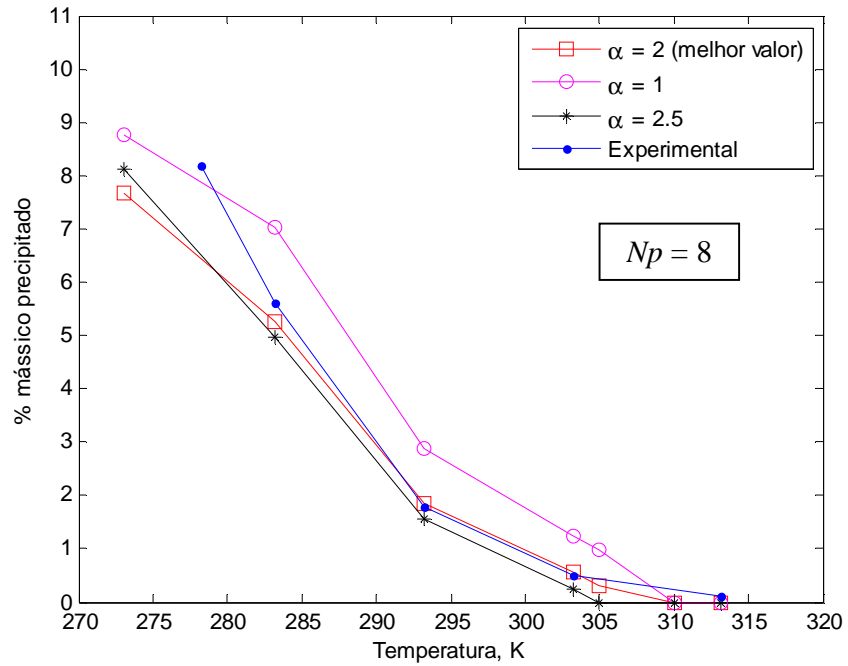


Figura 20- Efeito do parâmetro α na precipitação para o óleo 2 (morto)

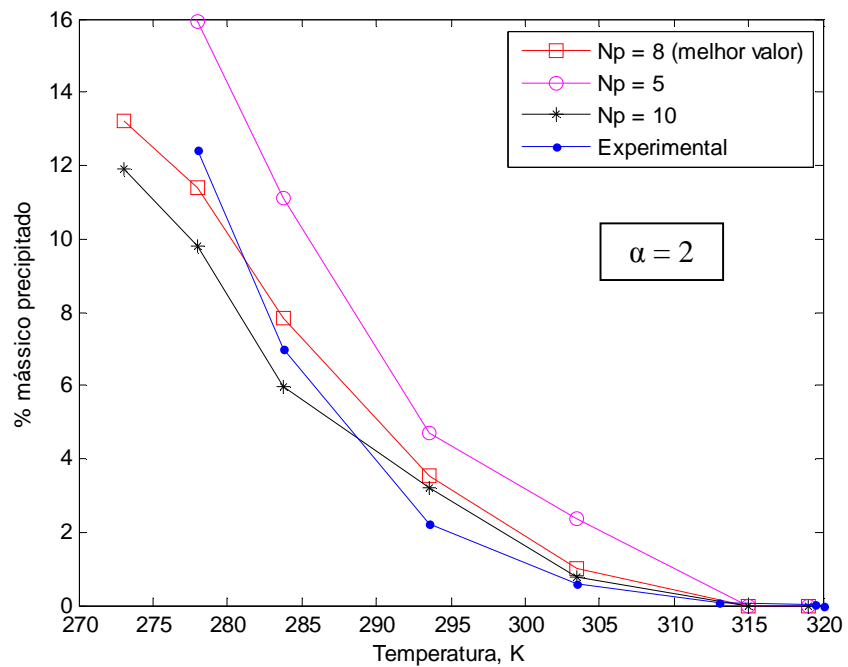


Figura 21- Efeito do parâmetro N_p na precipitação para o óleo 3 (morto)

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas de precipitação de parafinas para o óleo 3, para diferentes valores de Np e α (variados separadamente), respectivamente.

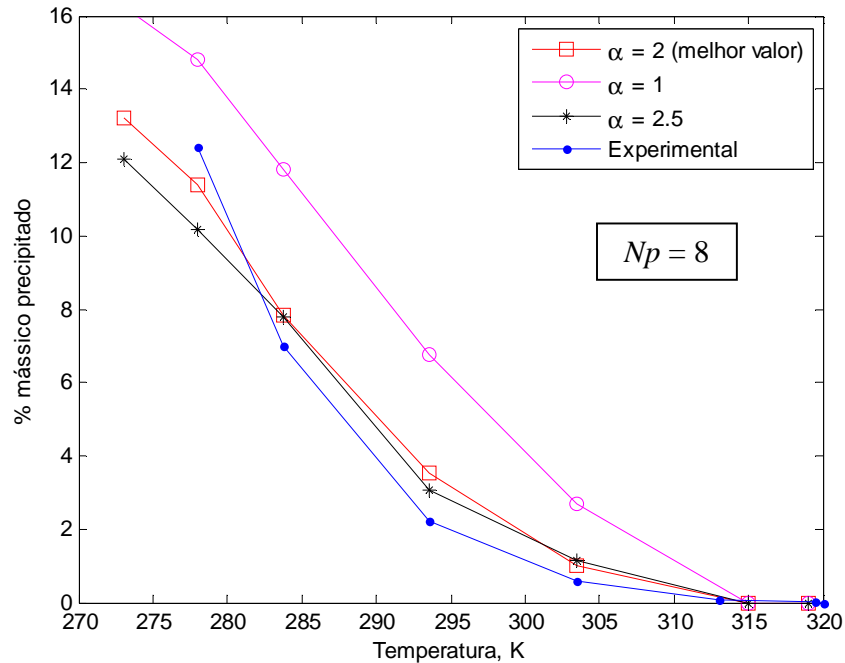


Figura 22- Efeito do parâmetro α na precipitação para o óleo 3 (morto)

Conforme mostrado nas Figuras 19 a 22, e comentado por PEDERSEN e MICKELSEN (1997), o modelo multisólido para a precipitação de parafinas apresenta uma grande dependência em relação à etapa de caracterização.

Analisando as figuras, pode-se verificar que quanto menor o número de pseudocomponentes (Np) gerados, maior é a quantidade de parafinas precipitadas prevista pelo modelo. No entanto, não foi verificada uma diferença muito considerável para os casos com 8 e 10 pseudocomponentes. Não é indicado a utilização de apenas 5 pseudocomponentes, pois o modelo calcula quantidades muito elevadas de parafinas precipitadas em relação aos dados experimentais. Estes resultados sugerem que o parâmetro Np deve ficar entre 8 e 10, fato que está de acordo com o trabalho de TABATABAEI-NEJAD (2009), que estudou o efeito da caracterização na precipitação de parafinas, chegando à conclusão de que um número elevado de pontos de quadratura (acima de 10) não traz benefícios para o cálculo de precipitação.

Em relação ao parâmetro α , o efeito é similar ao da variação de Np , ou seja, quando aumentamos α , o modelo tende a calcular quantidades menores de parafina precipitada.

6. Conclusões e Sugestões

Nesta dissertação de mestrado foi realizado um estudo termodinâmico sobre a precipitação de parafinas em correntes de petróleo. Para isso, foram efetuadas modificações no modelo multisólido de LIRA-GALEANA *et al.* (1996). A primeira modificação consistiu na inclusão da fase vapor em equilíbrio com o líquido e um certo número de fases sólidas. Em seguida, para considerar as significantes diferenças nas propriedades de parafinas, naftênicos e aromáticos, foi realizada uma análise PNA dos componentes indefinidos presentes nas misturas estudadas, de acordo com as recomendações de PAN *et al.* (1997). Modificou-se também a maneira de resolver o sistema de equações que constitui o problema, através do desenvolvimento de um algoritmo de cálculo, que foi implementado no *software* Matlab.

Analogamente ao modelo original de LIRA-GALEANA *et al.* (1996), o número de fases sólidas foi determinado via análise de estabilidade e a equação de estado para o cálculo das fugacidade envolvidas na modelagem termodinâmica foi a equação de estado de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976), na forma descrita por Robinson *et al.* (1985). As propriedades físicas dos componentes definidos foram retiradas da literatura e a para os componentes indefinidos foram calculadas através de correlações específicas para cada espécie PNA.

A etapa de caracterização das frações C_{n+} (*Splitting* + análise PNA) constitui uma etapa de fundamental importância no estudo de precipitação de parafinas pelo modelo multisólido, pois são as frações mais pesadas que fazem parte da fase sólida, portanto, uma caracterização apropriada deste tipo de fração torna-se primordial. Para a realização do *Splitting*, a distribuição gama de três parâmetros foi utilizada em conjunto com os pontos de quadratura gaussiana.

As modificações mencionadas anteriormente mostraram-se eficientes para o cálculo da WAT, assim como para o cálculo da quantidade de parafina precipitada para misturas nas condições de óleo vivo e óleo morto quando comparados com dados experimentais. O modelo também foi capaz de prever o efeito da presença de compostos leves na WAT e na quantidade de parafina precipitada. Através da análise para os óleos vivos foi possível a predição da composição das fases vapor, líquida e sólida para estes sistemas. As outras correntes não apresentaram fase vapor em seus cálculos, pois se tratavam de óleos mortos

(sem gás) ou seus dados experimentais foram fornecidos para uma pressão acima da pressão de bolha do sistema.

O algoritmo implementado apresentou uma rápida convergência e forneceu bons resultados para o cálculo de precipitação de parafinas.

Os cálculos realizados demonstraram que dissolver gases, como CO₂ e hidrocarbonetos leves, como CH₄, causam a diminuição da quantidade de parafina precipitada e da WAT.

Através da análise para o óleo Sintético foi possível confirmar que as parafinas são os primeiros componentes a precipitar, seguidos pelos naftênicos e que os compostos aromáticos não precipitam.

Em função da diferença entre as propriedades físicas de parafinas, naftênicos e aromáticos, quando comparadas com valores médios para um determinado número de átomos de carbono, é recomendado o uso de análise PNA para os cálculos envolvendo precipitação de parafinas.

Através dos resultados da etapa de caracterização, mostrou-se que não é recomendado o uso de apenas 5 pseudocomponentes para a realização do *Splitting*, pois se podem obter predições elevadas para a precipitação de parafinas. Também é de grande importância nesta etapa a geração de um conjunto de pseudocomponentes com altas massas molares, a fim de garantir boas predições para os estudos de precipitação.

7. Referências Bibliográficas

ABRAMOWITZ, M., STEGUN J., 1970, *Handbook of Mathematical Functions*. New York, Dover Publications.

AHMED, T., CADY G., STORY A., 1985, "A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fractions", *Paper SPE 14266*, presented at the 60th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers, Las Vegas, September 22–25, 1985.

AHMED, T. H., 2007, *Equations of state and PVT analysis : applications for improved reservoir modeling*. Houston, Texas, Gulf Publishing Company, Chapter 2.

BODUSZINSKI, M. M., 1987, "Composition of heavy petroleums I , Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent, Boiling point up to 1400°F (760°C)", *Energy Fuels*, I : 2.

BROADHURST, M. G., 1962, "An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins", *J. Res. Nar. Bureau Stand*, v, 66A , n. 3, pp. 241.

CAVETT, R. H., 1964, "Physical Data for Distillation Calculations, Vapor- Liquid Equilibria", *Proc. API Diu. of Refining Meeting*, San Francisco.

COUTINHO, J. A. P., ANDERSEN, S. I., STENBY, E. H., 1995, "Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria", *Fluid Phase Equilibria.*, v. 103, pp. 23-39.

COUTINHO, J. A. P., KNUDSEN, K., ANDERSEN, S.,I., STENBY, E. H., 1996, "A local composition model for paraffinic solid solutions". *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, n. 12, pp. 3273-3282.

COUTINHO, J. A. P.; STENBY, E. H., 1996, "Predictive local composition models for solid-liquid and solid-solid equilibrium in n-alkanes: Wilson equation for multicomponent systems", *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 35, pp. 918.

COUTINHO, J. A. P., 1998, "Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid-Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 37, pp. 4870-4875.

DALIRSEFAT, R., FEYZI, F., 2007, "A thermodynamic model for wax deposition phenomena", *Fuel*, v. 86, pp. 1402–1408.

DOREST, D. L., 1990, "Chain Length and the Cosolubility of n-Paraffins in the Solid State", *Macromolecules*, v. 23, pp.623.

ELBRO, H.S., FREDENSLUND, Aa., RASMUSSEN, P., 1990, "A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions", *Macromolecules*, v. 23, pp. 4707.

ERICKSON, D. D.; NIESEN, V. G.; BROWN, T. S., 1993, "Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil", *SPE Paper No. 26604*, Presented at the 68th SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas, October 3–6, 1993.

ESCOBAR-REMOLINA, J. C. M., 2006, "Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model", *Fluid Phase Equilibria*, v. 240, pp. 197–203.

FIROOZABADI, A., 1999, *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. McGraw-Hill.

FLORY, P.J., 1941, "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *J. Chem. Phys*, v. 9, pp. 660.

FLORY, P.J., 1942, "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *J. Chem. Phys*, v. 10, pp. 51.

FLORY, P.J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY , Cornell University Press,.

FLORY, P.J., 1970, "Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of polymer solutions", *Discuss. Farad. Soc.*, v. 49, pp. 7-29.

FREDENSLUND, Aa., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., 1977, "Vapor liquid Equilibria using UNIFAC. A Group-Contribution Method", *Elsevier*, Amsterdam.

GHANAEI, E., ESMAEILZADEH, F., KALJAH, J. F., 2008, "New Multi-Solid Thermodynamic Model for the Prediction of Wax Formation", *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 1:1, pp. 44-49.

HANSEN, J. H., FREDENSLUND. A., PEDERSEN, K. S., RONNINGSEN. H.P., 1988, A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils", *AIChE J.*, v.34 pp. 1937.

HANSEN A. B., LARSEN E., PEDERSEN W. B., NIELSEN, A. B.,1991, "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry", *Energy & Fuels*, v. 5, pp 914-923.

HILDEBRAND, J. H., SCOTT, R. L., 1950, *The Solubility of Non-Electrolytes*. 3 ed. New York, Reinhold.

HUGGINS M.L., 1941, "Solutions of Long Chain Compounds", *J. Chem. Phys*, v. 9, pp. 440.

HUGGINS M.L., 1942, "Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds", *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, v. 43, pp. 1-32.

JAUBERT, J.-N., NEAU, E., PÉNELOUX, A., 1995, "Phase Equilibrium Calculations on an Indonesian Crude Oil Using Detailed NMR Analysis or a Predictive Method To Assess the Properties of the Heavy Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, pp. 640-655.

JEIRANI, Z., LASHANIZADEGAN, A., AYATOLLAHI, S., JAVANMARDI, J., 2007, "The Possibility of Wax Formation in Gas Fields: a Case Study", *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 16, pp. 293–300.

JI, H., TOHIDI, B., DANESH, A., TODD, A. C., 2004, "Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach", *Fluid Phase Equilibria*, v. 216, pp. 201-217.

KATZ, D. L., FIROOZABADI A., 1978, "Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients", *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1649–1655.

KATZ, D., 1983, "Overview of Phase Behavior of Oil and Gas Production", *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1205–1214.

KIKIC, I., ALESSI, P., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, Aa., 1980, " On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models", *Can. J. Chem. Eng.*, v. 58, pp. 253 258.

LABES-CARRIER, C., RONNINGSEN, H. P., KOLNES, J., LEPORCHER, E., 2002, "Wax Deposition in North Sea Gas Condensate and Oil Systems: Comparison between Operational Experience and Model Prediction", paper SPE 77573 presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, September 29-October 2, 2002.

LEE, B. I., KESLER M.G., 1975, "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE Journal*, v. 21, pp. 510.

LIRA-GALEANA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J. M., 1996, "Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures". *AIChE J*, v. 42, n. 1, pp. 239–248.

LIRA-GALEANA, C., HAMMANI, A. "Asphaltenes and Asphalts", 2 ed. *Developments in Petroleum Science*, 40 B, Chapter 21, pp. 557-608, 2000.

LOHRENZ, J., BRA B. G., CLARK C. R., 1964, "Calculating Viscosities of Reservoir Fluids from Their Compositions", *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1171–1176.

LYDERSEN, A.L., 1955, "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds", Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Stn. Rep. 3, Madison, WI.

MICHELSSEN, M. L., 1982, "The Isothermal Flash Problem: I. Stability", *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, pp. 1.

- NICHITA, D. V., GOVAL, L., FIROOZABADI, A., 1999, "Wax precipitation in gas condensate mixtures", *SPE 56488*. In: 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition on the Society of Petroleum Engineers. Houston, TX, Oct. 3-6 (1999).
- PAN, H., FIROOZABADI A., FOTLAND P., 1997, "Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results", *SPE Prod Facil*, pp. 250–259.
- PEDERSEN, K., THOMASSEN P., FREDENSLUND A., 1882, "Phase Equilibria and Separation Process", *Report SEP 8207*, Institute for Kemiteknik, Denmark Tekniske Højskole.
- PEDERSEN, W. B., HANSEN A. B., LARSEN E., NIELSEN A. B., RONNINGSEN H. P., 1991, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils: 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR", *Energy & Fuels*, v. 5, pp. 908-913.
- PEDERSEN, K. S., SKOVBOG P., RONNINGSEN H. P., 1991, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils: 4. Thermodynamic Modeling", *Energy & Fuels*, v. 5, pp. 924-932.
- PEDERSEN, K. S., 1995, "Prediction of Cloud-Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation", *paper SPE 27629, SOC. of Pet. Engrs.*, Richardson, TX, pp 46-49.
- PEDERSEN, K. S., MICHELSEN, M., 1997, Letters to Editor, *AIChE Journal*, v. 43, n. 5.
- PEDERSEN, S. K., CHRISTENSEN, P. L., 2007, *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Boca Raton, FL, Taylor & Francis Group.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, pp. 59-64.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G., 1986, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, Chapter 9.
- RIAZI, M. R., AND T. E. DAUBERT, 1980, "Simplify Property Predictions", *Hyd. Proc.*, v. 115.
- RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., 1986, "Prediction of molecular-type Analysis of petroleum fractions and coal liquids", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 25, pp. 1009-1015.
- RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., 1987, "Characterization Parameters for Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, n.4, pp. 755-759.
- RIAZI, M. R., AL-SAHHAF, T. A., 1995, "Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, pp. 4145.

ROBINSON, D. B., PENG, D. Y., CHUNG, S. Y. K., 1985, "The Development of the Peng-Robinson Equation and Its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol," *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, pp. 25-41.

RONNINGSEN, H. P., BJDRNDAL, B., HANSEN A. B., PEDERSEN W.S., 1991, "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils: I. Crystallization and Dissolution Temperature, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties", *Energy & Fuels*, v. 5, pp. 895-908.

RONNINGSEN, H. P., SOMME, B. F., PEDERSEN, K. S., 1997, "An improved thermodynamic model for wax precipitation: experimental foundation and application". In: *8th International Conference on Multiphase '97*, Cannes, France, 18-20.

SCATCHARD, G., 1949, "Equilibrium in non-electrolyte mixtures", *Chem. Rev.*, v. 44, pp. 7-35.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2001, *Chemical Engineering Thermodynamics*, 7 ed. Boston, MA, McGraw-Hill.

SNYDER, R. G., GOH, M. C., SRIVATSAVOY V. J. P., STRAUSS H. L., DORSET D. L., 1992, "Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains in Binary n-Alkane Solid Solutions by Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, v. 96, pp. 10008.

SNYDER, R. G., CONTI G., STRAUSS H. L., DORSET D. L., 1993, "Thermally- Induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkane Crystals", *J. Phys. Chem.*, v. 97, pp. 7342.

SNYDER, R. G., SRIVATSAVOY V. J. P., CATES D. A., STRAUSS H. L., WHITE J. W., DORSET D. L., 1994, "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on Microphase Separation in Unstable Crystalline Mixtures of Binary n-Alkanes", *J. Phys. Chem.*, v. 98, pp. 674.

SOAVE, J., 1972, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, pp. 1197-1203.

SPENCER, C. F., AND DAUBERT T.E., 1973, "A Critical Evaluation of Methods for the Prediction of Critical Properties of Hydrocarbons", *AIChE Journal*, v. 19, pp. 482.

TABATABAEI-NEJAD, S. A., KHODAPANAH, E., 2009, "Effects of Hydrocarbon Fluid Characterization on Wax Precipitation Modeling", *Iranian journal of Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, pp. 50-65.

TWU, C. H., 1984, "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids," *Fluid Phase Equilibria.*, v. 16, pp. 137.

VAFSAIE-SAFI, M., MOUSAVI-DEHGANI, S. A. e MOHAMMAD-ZADEH BAHAR, M., 2000, "Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method", *Fluid Phase Equilibria*, v. 173, pp 65-80.

WATSON, K. M., NELSON E. F., MURPHY G. B., 1935, "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.*, v.27, pp. 1460.

WHILHELM, A. e TEJA, A. S., 1987, "Continuous thermodynamics using a bivariate distribution function and an equation of state", *AIChE J.*, v. 65, n.4, pp. 1235 (1987).

WHITSON, C. H., 1983, "Characterizing hydrocarbon plus fraction", *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 275, pp. 683-694.

WHITSON, C. H., 1984, "Effect of Physical Properties Estimation on Equation-of-State Predictions", *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 685-696.

WHITSON, C., ANDERSON T., SOREIDE J., 1989, "C₇₊ Characteristics of Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution", In: *Advances in Thermodynamics*. New York: Taylor and Francis.

WON, K. W., 1985, "Continuous Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures", Paper 27A presented at AIChE Spring National Meeting, Houston, Texas, March 26, 1985.

WON, K. W., 1986, "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 265-279.

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

ZHU, T., WALKER, J. A., LIANG, J., 2008, *Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils*. Final Report. Petroleum Development Laboratory, Institute of Northern Engineering e University of Alaska Fairbanks.

8. APÊNDICES

Apêndice 1 – Análise PNA

- Óleo 2 vivo e óleo 3 vivo

Tabela 18- Resultados para o *Splitting* e análise PNA para os óleos 2 vivo e 3 vivo

Componente	Óleo 2 (vivo)		Óleo 3 (vivo)	
	% molar	MM (g/mol)	% molar	MM (g/mol)
P-PS1	0.0026	160	0.0016	174
N-PS1	0.0006	160	0.0005	174
A-PS1	0.0004	160	0.0004	174
P-PS2	0.0193	184	0.0139	194
N-PS2	0.0068	184	0.0054	194
A-PS2	0.0058	184	0.0056	194
P-PS3	0.0086	228	0.0078	232
N-PS3	0.0306	228	0.0315	232
A-PS3	0.0252	228	0.0262	232
P-PS4	0.0183	294	0.0245	287
N-PS4	0.0246	294	0.0389	287
A-PS4	0.0188	294	0.0306	287
P-PS5	0.0101	384	0.0237	364
N-PS5	0.0132	384	0.0362	364
A-PS5	0.0098	384	0.0279	364
P-PS6	0.0021	505	0.0115	466
N-PS6	0.0044	505	0.0246	466
A-PS6	0.0035	505	0.0197	466
P-PS7	0.0000	667	0.0005	603
N-PS7	0.0008	667	0.0122	603
A-PS7	0.0007	667	0.0107	603
P-PS8	0.0000	900	0.0000	800
N-PS8	0.0000	900	0.0040	800
A-PS8	0.0001	900	0.0016	800

- Óleo 10b-e

Tabela 19- Resultados para o *Splitting* e análise PNA para o óleo 10b-e

Componente	MM (g/mol)	Óleo 10b	Óleo 10c	Óleo 10d	Óleo 10e
		Composição (% molar)			
P-PS1	170	0.0159	0.0242	0.0350	0.0530
N-PS1	170	0.0043	0.0065	0.0094	0.0142
A-PS1	170	0.0046	0.0070	0.0100	0.0152
P-PS2	190	0.0259	0.0395	0.0570	0.0864
N-PS2	190	0.0091	0.0139	0.0201	0.0304
A-PS2	190	0.0112	0.0171	0.0247	0.0375
P-PS3	228	0.0023	0.0035	0.0050	0.0076
N-PS3	228	0.0249	0.0379	0.0548	0.0830
A-PS3	228	0.0215	0.0328	0.0474	0.0718
P-PS4	284	0.0075	0.0115	0.0166	0.0251
N-PS4	284	0.0160	0.0243	0.0351	0.0532
A-PS4	284	0.0131	0.0200	0.0288	0.0437
P-PS5	361	0.0038	0.0059	0.0085	0.0128
N-PS5	361	0.0091	0.0139	0.0201	0.0305
A-PS5	361	0.0075	0.0114	0.0164	0.0248
P-PS6	464	0.0009	0.0013	0.0019	0.0029
N-PS6	464	0.0041	0.0062	0.0089	0.0135
A-PS6	464	0.0034	0.0052	0.0076	0.0115
P-PS7	602	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PS7	602	0.0014	0.0021	0.0030	0.0046
A-PS7	602	0.0010	0.0015	0.0022	0.0033
P-PS8	800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PS8	800	0.0002	0.0003	0.0005	0.0008
A-PS8	800	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005

- Óleo 11b-f

Tabela 20- Resultados para o *Splitting* e análise PNA para o óleo 11b-f

Componente	MM (g/mol)	Óleo 11b	Óleo 11c	Óleo 11d	Óleo 11e	Óleo 11f
		Composição (% molar)				
P-PS1	170	0.0171	0.0247	0.0305	0.0346	0.0487
N-PS1	170	0.0048	0.0069	0.0085	0.0097	0.0136
A-PS1	170	0.0045	0.0065	0.0081	0.0092	0.0129
P-PS2	194	0.0287	0.0413	0.0511	0.0579	0.0816
N-PS2	194	0.0108	0.0156	0.0192	0.0218	0.0307
A-PS2	194	0.0122	0.0177	0.0218	0.0247	0.0348
P-PS3	237	0.0068	0.0097	0.0120	0.0137	0.0192
N-PS3	237	0.0284	0.0410	0.0507	0.0574	0.0809
A-PS3	237	0.0239	0.0344	0.0425	0.0482	0.0679
P-PS4	302	0.0104	0.0150	0.0186	0.0210	0.0296
N-PS4	302	0.0219	0.0316	0.0390	0.0442	0.0623
A-PS4	302	0.0177	0.0256	0.0316	0.0359	0.0505
P-PS5	392	0.0075	0.0108	0.0133	0.0151	0.0213
N-PS5	392	0.0143	0.0206	0.0254	0.0288	0.0406
A-PS5	392	0.0113	0.0163	0.0202	0.0228	0.0322
P-PS6	511	0.0018	0.0026	0.0032	0.0036	0.0051
N-PS6	511	0.0082	0.0118	0.0146	0.0166	0.0233
A-PS6	511	0.0069	0.0100	0.0123	0.0140	0.0197
P-PS7	671	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PS7	671	0.0038	0.0055	0.0068	0.0077	0.0109
A-PS7	671	0.0026	0.0037	0.0046	0.0052	0.0073
P-PS8	900	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N-PS8	900	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
A-PS8	900	0.0016	0.0023	0.0028	0.0032	0.0045