



Márcia Soares Gama

**Viscosidade de Frações Pesadas de
Petróleo**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Outubro de 2006



Márcia Soares Gama

**Viscosidade de Frações Pesadas de
Petróleo**

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

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC - Rio

Prof. Mônica Feijó Naccache

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Sergio Leal Braga

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC - Rio

Prof. Antonio Ignácio de Lacerda

Departamento de Engenharia Química – UFF

Prof. Elizabete Fernandes Lucas

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano –
UFRJ

Prof. Marco Antonio Gomes Teixeira

Petrobras

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico —
PUC - Rio

Rio de Janeiro, 4 de Outubro de 2006

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

Márcia Soares Gama

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

Ficha Catalográfica

Gama, Márcia Soares

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

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

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

Inclui referências bibliográficas.

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

CDD: 621

Para meus filhos.

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

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

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

Resumo

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

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

Palavras-chave

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

Abstract

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

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

Keywords

Distillation Process; Viscosity Models; Heavy Fractions of Oil

Conteúdo

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

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

Lista de Figuras

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

Lista de Tabelas

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

Lista de Símbolos

Nomenclatura

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

Letras gregas

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

Subscritos

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

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

Seixas, Raul.