

# 1

## Introdução

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

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



Figura 1.1: Torre de destilação a vácuo

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

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



## 1.1

### Objetivos do trabalho

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

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

## 1.2

### Justificativa para o trabalho

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

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

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

### 1.3

#### Revisão bibliográfica

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde  $\alpha$  é um parâmetro de interpolação e  $\rho$  e  $T$  são as condições nas quais os fluidos são avaliados.

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

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

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

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

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

dos de reservatório. Baseados na similaridade geométrica entre os diagramas  $P - V - T$ ,  $T - \mu - P$  e  $T - \lambda - P$ , os autores utilizaram com sucesso uma equação de estado cúbica (equação de Peng-Robinson) para estimar a viscosidade e a condutividade térmica. Foram utilizadas amostras de óleo de reservatório com e sem injeção de  $\text{CO}_2$ .

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

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

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

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

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

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

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

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