

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Novo Método para a Estimação das
Propriedades de Caracterização de
Frações Leves de Petróleo**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Marcelo Fank Fraga

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Novo Método para a Estimação das
Propriedades de Caracterização de
Frações Leves de Petróleo**

Marcelo Fank Fraga

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Modelagem,
Simulação e Otimização de Processos

Orientadores:

**Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler e
Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares**

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Novo Método para a Estimação das Propriedades de Caracterização de Frações Leves de Petróleo, elaborada por Marcelo Fank Fraga, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Agradecimentos

O caminho trilhado para desenvolver este trabalho foi longo. Cresci muito, tanto pessoalmente quanto profissionalmente. Aqui vou agradecer a todos àqueles que, de alguma forma, contribuíram para eu percorrer este caminho e crescer ainda mais, destacando:

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), especialmente ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI), que sempre esteve de portas abertas para me receber;

Ao professor Jorge Otávio Trierweiler que me proporcionou oportunidades quando eu mais precisava e foi muito paciente;

Ao professor Rafael de Pelegrini Soares que foi um amigo e mestre, indicando sempre os melhores caminhos a seguir e, sem dúvida, contribuiu muito para que eu terminasse este trabalho;

Aos meus amigos e colegas que estiveram ao meu lado nos bons momentos e nos nem tão bons assim, me apoiando para que tudo desse certo;

À minha família por nem sempre entender que eu precisava estar ausente me dedicando à este trabalho;

À minha mulher, Alexandra, eu dedico este trabalho, pois ela sempre me deu forças e condições para que eu conseguisse caminhar e, finalmente, chegar até aqui.

Resumo

Neste trabalho são apresentados dois modelos para o ensaio de destilação ASTM D-86, desenvolvidos no simulador EMSO e validados por dados experimentais de frações de petróleo disponíveis na literatura. Estes modelos apresentam índice algébrico-diferencial igual a um, diferentemente do primeiro modelo proposto na literatura que apresentava índice algébrico-diferencial igual a 2, o qual não possibilitava ser resolvido pelos simuladores atuais. As predições obtidas com os modelos propostos geraram resultados com desvio médio em torno de 0,6 % em relação aos dados experimentais da literatura. Em seguida, foi estudado o método proposto para determinação de mistura substituta de componentes reais e foram propostas algumas alterações. Esta metodologia pode ser dividida em duas etapas consecutivas. A primeira etapa determina um conjunto de componentes reais e a segunda calcula a composição da mistura substituta de componentes reais de modo a caracterizar misturas complexas de composição desconhecida, como frações de petróleo, substituindo o conceito de pseudo-componentes. Para isso, o algoritmo se baseia em dados experimentais tais como a curva PEV, o %API, a massa molar média da mistura e outras propriedades globais disponíveis. Foram obtidos resultados que se mostraram satisfatórios. Para finalizar este trabalho, foi proposto um novo método para determinação da mistura substituta que utiliza a primeira etapa do algoritmo de determinação de mistura substituta e modificado por este trabalho. Em seguida, é realizada uma estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial utilizando um dos modelos desenvolvidos neste trabalho para o ensaio de destilação ASTM D-86. A estimação é baseada principalmente na curva experimental da destilação ASTM D-86 e na densidade à 60°F (ou %API). Os resultados desta nova metodologia foram comparados com outros métodos de determinação de mistura substituta e constatou-se uma melhora na aproximação das suas propriedades quando comparadas com a mistura original de composição desconhecida.

Palavras chave: caracterização de petróleo, curvas de destilação, ASTM D-86, PEV, mistura substituta, misturas complexas, estimação dinâmica, frações de petróleo.

Abstract

This work presents two models for the assay of distillation ASTM D-86, developed in the EMSO Simulator and validated using experimental data of petroleum fractions available in the literature. These models showed differential-algebraic index equal to one, differently from the first model proposed in the literature that showed differential-algebraic index equal to two. Problems with an index higher than one are usually impossible to solve by modern simulators. The predictions obtained with the proposed models generated results with average deviation of about 0,6% in relation to those in the literature. After this, a method proposed in the literature to determinate the substitute mixture of real compounds for petroleum fractions was studied and slightly modified. This methodology can be divided in the two following steps. The first one determines a group of real components and the second one calculates the composition of the substitute mixture of the real components in order to characterize a complex mixture of unknown composition, as petroleum fractions. This methodology aims at replace the pseudo-components concept. To make this, the algorithm is based in experimental data as the TBP curve, the °API, the average molar mass of the mixture and others global properties available. The obtained results showed to be suitable. Finally, this work proposes a new method to determine the substitute mixture that uses the first step of the algorithm of determination of substitute mixture and modified in this work. Next, it was used a dynamic estimation of parameters in initial conditions using one of the models proposed in this work for the distillation assay ASTM D-86. The estimation is mainly based on distillation experimental curve ASTM D-86 and the density at 60°F (or °API). The results of this new methodology were compared to other methods of determination of substitute mixture and it was found an evolution in the similarity of its properties when compared to the original mixture with unknown composition.

Keywords: petroleum characterization, distillation curves, ASTM D-86, TBP, substitute mixtures, complex mixtures, dynamic estimation and petroleum fraction.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura da Dissertação	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Simulação de Frações de Petróleo	5
2.2 Métodos de Aproximação.....	6
2.3 Caracterização da Mistura Original	9
2.3.1 °API	10
2.3.2 Fator de Caracterização de Watson	11
2.3.3 Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)	12
2.3.4 Destilação ASTM.....	13
2.3.5 Destilação Simulada.....	15
2.3.6 Vaporização por Expansão Brusca (VEB).....	15
2.3.7 Comparação e Conversão entre Ensaio de Destilação	15
2.4 Propriedades de Frações do Petróleo, Suas Medidas e Estimações.....	20
2.4.1 Análise de variáveis das correlações	20
2.5 Modelagem Matemática de Curvas de Destilação	21
3. MODELAGEM DA DESTILAÇÃO ASTM D-86	25
3.1 Esquema do Ensaio de Destilação ASTM D-86	25
3.2 Modelo com Balanço de Energia no Bloco 1	27
3.2.1 Modelagem do Bloco 1	27
3.2.2 Modelagem do Bloco 2	31
3.2.3 Modelagem do Bloco 3	33
3.2.4 Modelagem do bloco 4	35
3.2.5 Validação do Modelo	36
3.3 Modelo sem Balanço de Energia no Bloco 1	47
3.3.1 Modelagem do Bloco 1	48
3.3.2 Modelagem do Bloco 2	49
3.3.3 Modelagem do Bloco 3	51
3.3.4 Modelagem do Bloco 4	51
3.3.5 Validação do Modelo	51
4. MÉTODO DE SELEÇÃO DE COMPONENTES PARA A MISTURA SUBSTITUTA	63
4.1 Evolução do Algoritmo de Determinação da Mistura Substituta.....	63
4.2 Algoritmo de Determinação da Mistura Substituta	66
4.2.1 Primeira Etapa: Seleção dos Componentes Reais.....	68
4.2.2 Segunda Etapa: Determinação da Composição.....	72
4.3 Determinação da PEV a Partir de Mistura com a Composição Conhecida.....	77
4.4 Estudos de Caso de Determinação da Mistura Substituta	78
4.4.1 O Combustível Indolene	79

4.4.2	Amostra de AGO (Atmosferic Gás Oil).....	89
4.4.3	Gasolina.....	95
4.5	Conclusões Parciais	101
5.	RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE ESTIMAÇÃO DINÂMICA	103
5.1	Introdução	103
5.2	Nova Metodologia para Estimação da Mistura Substituta	104
5.2.1	Primeira Etapa: Obtenção dos Dados Experimentais da Destilação ASTM D-86	105
5.2.2	Segunda Etapa: Conversão da D-86 para PEV	106
5.2.3	Terceira Etapa: Determinando os Componentes Reais	107
5.2.4	Quarta Etapa: Estimação Dinâmica de Parâmetros.....	109
5.3	Comparação Entre Resultados de Diferentes Metodologias	110
5.4	Estimando a Composição de Mistura com Composição Conhecida	113
5.5	Determinação de Misturas Substitutas de Outras Misturas.....	114
5.6	Conclusões Parciais	116
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
6.1	Considerações Finais	119
6.2	Principais Contribuições deste Trabalho	121
6.3	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
A.	PROPRIEDADES DE FRAÇÕES DO PETRÓLEO, SUAS MEDIDAS E ESTIMAÇÕES	129
A.1	Pontos de Ebulição Médios.....	129
A.2	Pressão de Vapor e Pressão de Vapor Reid	131
A.3	Massa Molar Média	133
A.4	Viscosidade Cinemática	133
A.5	Índice de Refração	134
A.6	Ponto de Anilina	135
A.7	Ponto de Congelamento	136
A.8	Poder Calorífico	136
A.9	Relação Carbono/Hidrogênio e Teor de Hidrogênio	139
A.10	Teor de Nitrogênio	139
A.11	Teor de Enxofre	140
A.12	Capacidade calorífica.....	141
A.13	Número de Octano.....	143
A.14	Constituição dos Hidrocarbonetos	145
A.15	Propriedades Críticas.....	150
A.16	Propriedades Pseudo-Críticas	152
B.	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PELÍCULA	155
B.1	Correlações e Propriedades Físicas	155
C.	CÓDIGO DO MODELO COM BALANÇO DE ENERGIA NO BLOCO 1	159
C.1	Estrutura do Modelo e Código	159

D. CÓDIGO DO MODELO SEM BALANÇO DE ENERGIA NO BLOCO 1	167
D.1 Estrutura do Modelo e Código	167

Lista de Figuras

Figura 2.1: Divisão de uma mistura em pseudo-componentes.....	7
Figura 2.2: Balão específico para a destilação ASTM D-86 e um equipamento para a execução automática do ensaio (Petrotest ADU 4) (PETROTEST, 2010).	14
Figura 2.3: Comparação entre curvas típicas de destilação (PEV, ASTM D-86 e VEB).	16
Figura 2.4: Curvas típicas de destilação PEV, ASTM D-86 e VEB para uma mistura de nafta e querosene (RIAZI, 2005).	16
Figura 2.5: Metodologia de conversão da destilação ASTM D-86 em PEV.	18
Figura 3.1: Esquema ilustrativo da destilação ASTM D-86.	26
Figura 3.2: Representação em diagrama de blocos do modelo com balanço de energia no bloco 1 desenvolvido para a destilação ASTM D-86 (L: líquido, V: vapor, Q: calor).....	27
Figura 3.3: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.	43
Figura 3.4: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel</i>	43
Figura 3.5: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido, a linha tracejada com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal” e os pontos as medidas experimentais.....	44
Figura 3.6: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal”.	44
Figura 3.7: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido.	44
Figura 3.8: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+MTBE</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.	45
Figura 3.9: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+MTBE</i>	45
Figura 3.10: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Reddy SYNGAS</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.	45
Figura 3.11: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Reddy SYNGAS</i>	46
Figura 3.12: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Indolene</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.	46
Figura 3.13: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Indolene</i>	46
Figura 3.14: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Hesitation Fuel</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.	47

Figura 3.15: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Hesitation Fuel</i>	47
Figura 3.16: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	56
Figura 3.17: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel</i>	56
Figura 3.18: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido, a linha tracejada com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal” e os pontos as medidas experimentais da literatura.	57
Figura 3.19: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal”.....	57
Figura 3.20: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+EtOH</i> com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido.	57
Figura 3.21: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+MTBE</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	58
Figura 3.22: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Synfuel+MTBE</i>	58
Figura 3.23: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Reddy SYNGAS</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	58
Figura 3.24: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Reddy SYNGAS</i>	59
Figura 3.25: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Indolene</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	59
Figura 3.26: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Indolene</i>	59
Figura 3.27: Curva da destilação ASTM D-86 para o <i>Hesitation Fuel</i> . A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	60
Figura 3.28: Variação de composição líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o <i>Hesitation Fuel</i>	60
Figura 3.29: Curva da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 50% molar. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	60
Figura 3.30: Variação de composição da corrente V ₃ durante a destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 50% molar. As linhas cheias representam os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	61
Figura 3.31: Curva da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 75% molar de n-decano. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	61

Figura 3.32: Variação de composição da corrente V_3 durante a destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 75% molar de n-decano. As linhas cheias representam os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	61
Figura 3.33: Curvas da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano + n-tetradecano de composição 50% em diferentes pressões. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.	62
Figura 4.1: Representação gráfica da distribuição da massa molar em relação ao ponto de bolha do componentes reais no banco de dados.	68
Figura 4.2: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de líquido destilado.....	70
Figura 4.3: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.....	70
Figura 4.4: Fluxograma das etapa do algoritmo de escolha dos componentes reais candidatos a compor a mistura substituta.	72
Figura 4.5: Curva PEV predita através da metodologia para a predição da curva PEV para misturas de componentes reais e composição conhecida.	78
Figura 4.6: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.....	80
Figura 4.7: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV da Mistura Original.....	82
Figura 4.8: Representação gráfica da composição da mistura substituta.	82
Figura 4.9: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV da Mistura Original.....	85
Figura 4.10: Representação gráfica da composição da mistura substituta.	86
Figura 4.11: Comparação dos pontos de ebulição dos componentes reais selecionados versus a curva PEV da mistura original quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura original massa molar e °API.	88
Figura 4.12: Representação gráfica da composição da mistura substituta quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura Original massa molar e °API.	88
Figura 4.13: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.....	91
Figura 4.14: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV Experimental.....	93
Figura 4.15: Representação gráfica da composição da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar).....	94
Figura 4.16: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.....	96
Figura 4.17: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV Experimental para a Gasolina.....	98
Figura 4.18: Representação gráfica da composição da mistura substituta para a Gasolina quando apenas a curva de destilação é considerada.....	99
Figura 5.1: Comparação das curvas ASTM das misturas substitutas estimadas pelos diferentes métodos (Estimados Cap.5 e Cap. 4).	111

Figura 5.2: Comparação das curvas ASTM para as composições original e estimada para o combustível sintético Synfuel.....	114
Figura 5.3: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para o combustível <i>Light Naphtha Product</i>	115
Figura 5.4: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para o combustível sintético <i>Indolene</i>	115
Figura 5.5: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para uma amostra de gasolina.....	116
Figura A.1: Carta de Edmister-Pollock para predição da Pressão Crítica de frações de petróleo (RIAZI, 2005).....	151

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Caracterização de frações de petróleo sugerida por Watson (FARAH, 2007a).....	12
Tabela 2.2: Constantes para as conversões ASTM D-86 → PEV (API TECHNICAL DATA BOOK, 1997).....	19
Tabela 2.3: Exemplo apresentado por Riazi (2005) para a conversão da ASTM D-86 para PEV para uma amostra de querosene.	19
Tabela 2.4: Análise de variáveis das correlações apresentadas.....	20
Tabela 3.1: Dados experimentais da destilação ASTM D-86 (GREENFIELD et al., 1998).	36
Tabela 3.2: Composição molar para vários combustíveis sintéticos (adaptado de GREENFIELD et al., 1998).....	37
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na simulação do modelo da destilação ASTM D-86 (GREENFIELD et al., 1998).....	38
Tabela 3.4: Ajustes do controlador PI que regula a taxa de aquecimento para cada combustível sintético.	39
Tabela 3.5: Pacote termodinâmico utilizado nas simulações do modelo da destilação ASTM D-86 para cada combustível sintético.....	40
Tabela 3.6: Tempo médio de simulação para cada combustível sintético, quando utilizado o modelo com balanço de energia no bloco 1.	41
Tabela 3.7: Desvio médio das temperaturas características da curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais obtidos na literatura.	41
Tabela 3.8: Temperaturas do líquido de carga e fração de componente no vapor pela fração do líquido destilado do experimento da destilação ASTM D-86 (dados adaptados de BRUNO, 2006).....	52
Tabela 3.9: Tempo médio de simulação para cada combustível sintético quando utilizado o modelo sem balanço de energia no bloco 1.	53
Tabela 3.10: Desvio médio das temperaturas características da curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais obtidos na literatura.	54
Tabela 3.11: Temperaturas do líquido destilado para diferentes pressões para a mistura binária 50/50 de n-decano e n-tetradecano (adaptado de OTT et al., 2008).	55
Tabela 4.1: Dados calculados do ensaio PEV para a mistura Indolene.....	79
Tabela 4.2: Dados de caracterização calculados a partir da composição real do combustível sintético Indolene.....	80
Tabela 4.3: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta do combustível Indolene.	81
Tabela 4.4: Composição molar da mistura substituta.....	83
Tabela 4.5: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta com as da mistura original.....	83
Tabela 4.6: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta quando consideradas propriedades globais da mistura (%API, massa molar e ponto de ebulição).	84
Tabela 4.7: Composição molar da mistura substituta.....	86

Tabela 4.8: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta com as da mistura original.	87
Tabela 4.9: Composição molar da mistura substituta quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura original massa molar e °API.	89
Tabela 4.10: Dados de caracterização da fração e petróleo AGO retirados da literatura (ECKERT; VANĚK, 2009).	90
Tabela 4.11: Dados da literatura do ensaio PEV para a amostra AGO (ECKERT; VANĚK, 2009).	90
Tabela 4.12: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta para o AGO.	92
Tabela 4.13: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar) com dados experimentais retirados da literatura (ECKERT; VANĚK, 2009).	94
Tabela 4.14: Composição molar da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar).	95
Tabela 4.15: Dados da literatura do ensaio PEV para a Gasolina (RŮŽIČKA JR. et al., 1986).	96
Tabela 4.16: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta da Gasolina quando apenas a curva de destilação é considerada.	97
Tabela 4.17: Composição molar da mistura substituta.	100
Tabela 4.18: Dados de caracterização da Gasolina calculados a partir a mistura substituta.	101
Tabela 5.1: Dados experimentais para a amostra <i>Light Reformate</i> retirados da literatura (HEALY et al., 1959).	106
Tabela 5.2: Curva PEV obtida pela conversão da curva da destilação ASTM D-86 para a fração <i>Light Reformate</i>	107
Tabela 5.3: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta.	108
Tabela 5.4: Composição molar da mistura substituta determinada pela metodologia do capítulo 4.	109
Tabela 5.5: Dados utilizados na estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial da fração de petróleo chamada de <i>Light Reformate que possui °API igual a 66,6</i>	110
Tabela 5.6: Composição molar da mistura substituta determinada pela metodologia apresentada neste capítulo.	110
Tabela 5.7: Comparação dos valores obtidos pelos métodos de estimação de mistura substituta.	111
Tabela 5.8: Parâmetros de caracterização da mistura substituta da fração de petróleo <i>light reformate</i>	112
Tabela 5.9: Comparação da composição real e a composição estimada para o combustível sintético Synfuel.	113
Tabela A.1: Coeficientes para a estimação do RON pela Equação 2.31 (RIAZI, 2005).	144
Tabela A.2: Comparação de propriedades entre hidrocarbonetos de mesmo número de átomos de carbono (FARAH, 2007a).	146

Tabela A.3: As principais famílias de hidrocarbonetos (FARAH, 2007a). 147

Lista de Símbolos

Símbolo	Significado	Unidade
a	constante arbitrária	-
A	área	m^2
A_1	variável auxiliar	$J/kg/K$
A_2	variável auxiliar	$J/kg/K^2$
A_3	variável auxiliar	$J/kg/K^3$
$^{\circ}API$	grau api	-
b	constante arbitrária	-
C_P	fração mássica de hidrocarbonetos parafínicos ou capacidade térmica	- ; J/K
C_A	fração mássica de hidrocarbonetos aromáticos	-
C_N	fração mássica de hidrocarbonetos naftênicos	-
C_P^{GI}	capacidade térmica de gás ideal	J/K
C/H	relação carbono hidrogênio	-
d	densidade	-
E	energia interna	J
EP	ponto de ebulição final	K
Gr	número de Grashof	-
ΔH	variação de entalpia	J
$H\%$	teor de hidrogênio	-
h	entalpia molar	J/mol
\bar{h}	coeficiente de troca térmica	$W/(m^2.K)$
IBP	ponto de ebulição inicial	K
L	vazão molar de líquido ou altura	mol/s
k	condutividade térmica	$W/(m.K)$
K_C	ganho do controlador	-
K_W	fator de caracterização de Watson	$^{\circ}R^{1/3}$
K_{API}	fator de caracterização API	$^{\circ}R^{1/3}$
M	quantidade de matéria	mol
m	massa, relação em massa molar e índice de refração	Kg ; -
M_w	massa molar média	$kg/kmol$

Símbolo	Significado	Unidade
N	quantidade de matéria	mol
n	nº total de componentes	-
n_{20}	Índice de refração a 20°C	-
Nu_L	número de Nusselt	-
P	pressão	Pa
p	ação do controlador	-
PA	ponto de anilina	K
PC	ponto de congelamento	K
PCI	poder calorífico inferior	J/kg
PCS	poder calorífico superior	J/kg
$PEMC$	ponto de ebulição médio cúbico	K
$PEMe$	ponto de ebulição médio mediano	K
$PEMV$	ponto de ebulição médio volumétrico	K
$PEMP$	ponto de ebulição médio ponderal	K
$PEMM$	ponto de ebulição médio molar	K
PNA	composição parafínico/naftênico/aromático	-
P_v	Pressão de vapor	Pa
P_c	pressão crítica	Pa
P_{pc}	pressão pseudo-crítica	Pa
Pr	número de Prandtl	-
PVR	pressão de vapor Reid	Pa
Q	taxa de transferência de energia	J/s
Ra_L	número de Railegh	-
R_i	interseptus refração-densidade	-
RON	número de octano (método de pesquisa)	-
$S\%$	teor de enxofre	-
S_{10-90}	inclinação 10-90%	K/%
T	temperatura	K
T_b	temperatura normal de ebulição	K
T_c	temperatura crítica	K
T_{pc}	temperatura pseudo-crítica	K
t	tempo	s

Símbolo	Significado	Unidade
V	vazão molar de vapor	mol/s
VGC	constante viscosidade-densidade	-
VGF	função viscosidade-densidade	-
Vol	volume	m^3
x	fração molar do líquido	-
X	fração molar, mássica ou volumétrica	-
y	fração molar do vapor ou variável controlada	-
w	fração mássica	-
Z_c	Fator de compressibilidade crítica	-
Δ	variação	-
β	coeficiente de expansão térmica	1/K
β_i	coeficientes do polinômio para cada termo de ordem i	-
θ_k	pesos relativos a propriedade k	-
ν	volume molar ou viscosidade cinemática	m^3/mol ; m^2/s
$\nu_{98,9^\circ C}$	viscosidade cinemática a $98,9^\circ C$	m^2/s
$\nu_{37,8^\circ C}$	viscosidade cinemática a $37,8^\circ C$	m^2/s
$\nu_{40^\circ C}$	viscosidade cinemática a $40^\circ C$	m^2/s
τ_I	constante de tempo do controlador	s
ρ	massa específica	kg/m^3
μ	viscosidade dinâmica	Pa.s
Φ	fração volumétrica destilada	-
ζ_k	representa a k -ésima propriedade	-
ψ_k	peso relativo ao erro calculado da propriedade k	-
Π	número de propriedades	-
ϕ	coeficiente de fugacidade	-
ω	fator acêntrico	-

Índices

	Significado
ASTM	destilação ASTM D-86
0	condição inicial
1, 2, 3	nº do bloco

Índices	Significado
0%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% e 100%	fração volumétrica destilada
A	aromático
amb	ambiente
C_p	relativo à fração mássica de hidrocarbonetos parafínicos
C_A	relativo à fração mássica de hidrocarbonetos aromáticos
C_N	relativo à fração mássica de hidrocarbonetos naftênicos
cyl	cilindro
f	formação
<i>i</i>	número do componente ou % da fração
IP	iso-parafínico
<i>j</i>	número do componente ou % da fração
L	líquido ou lado esquerdo do intervalo
M_w	relativo a massa molar média
N	naftênico
NP	normal parafínico
O	olefínico
P	parafínico
p	produtos
<i>i</i> ,PEV	fração <i>i</i> do Ponto de Ebulição Verdadeiro
pr	pseudo-reduzida
R	lado direito do intervalo ou referência
r	reagentes
sp	set-point
t	um tempo qualquer
T_{ref}	temperatura de referência
T_{liq}	temperatura do líquido
V	vapor
ρ	relativo a massa específica

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A caracterização de petróleo ainda hoje é realizada através de propriedades obtidas com de ensaios de destilação, tais como as destilações ASTM D-86, ASTM D-2892 (mais conhecida como PEV, Ponto de Ebulição Verdadeiro, ou TBP, *true boiling point*), ASTM D-1160, ASTM D-2887, entre outras (RIAZI, 2005). Através das temperaturas características destes ensaios as propriedades são estimadas utilizando correlações teórico-empíricas que podem carregar uma elevada incerteza.

É muito importante prever as propriedades do óleo e suas frações em toda a cadeia produtivas do petróleo, seja em exploração, produção ou refino para que sejam determinadas as condições ideais de operação de cada processo, a qualidade e o rendimento finais dos produtos.

Atualmente, os simuladores comerciais utilizam pseudo-componentes para representar o petróleo e suas frações nas simulações e otimizações dos processos de exploração, produção e refino, tentando prever o seu comportamento e as suas propriedades e das frações obtidas no processo de refino. No entanto, os pseudo-componentes têm propriedades individuais que não necessariamente correspondem a qualquer componente real e são obtidos por métodos semi-empíricos. Por exemplo, as propriedades necessárias para a utilização de equações cúbicas de

estado: temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator acêntrico e massa molar são estimados através do uso de equações e correlações empíricas, o que pode proporcionar desvios consideráveis em relação aos valores reais, tanto na estimativa das taxas de produção de alguns produtos, mas principalmente nas estimativas da sua qualidade.

Recentemente, foi proposta a aproximação de frações de petróleo por um conjunto reduzido de componentes reais (BA et al., 2003). A vantagem desta abordagem é que as propriedades das substâncias envolvidas na mistura substituta são usualmente conhecidas. Assim, as propriedades da mistura como um todo podem ser determinadas utilizando-se equações de estado bem desenvolvidas com uma grande facilidade e precisão. Vislumbra-se então que a metodologia envolvendo componentes reais possa apresentar melhores resultados nas simulações e otimizações que a técnica utilizando pseudo-componentes, porque para os pseudo-componentes as propriedades físico-químicas e termodinâmicas são estimadas são através de correlações empíricas que podem gerar grandes desvios da realidade. Para os componentes reais estas propriedades são obtidas diretamente da termodinâmica clássica, possuindo assim, desvios menores e conhecidos.

1.2 Objetivos

O primeiro grande objetivo deste trabalho é propor um modelo baseado em princípios básicos de termodinâmica, transferência de calor e balanço de massa e energia, porém simples e que represente de forma fidedigna o ensaio de destilação ASTM D-86. Os modelos presentes na literatura para representar este tipo de ensaio (GREENFIELD et al., 1998; ECKERT; VANĚK, 2008) são criticados, pois formam um sistema de equações algébricas e diferenciais acopladas de índice 2 (BRUNO, 2006). Na literatura, uma das maneiras de contornar o problema de índice algébrico diferencial elevado é obter a solução do modelo através da redução de índice pelo método de Cervantes e Biegler (1998). Porém, é sabido que a redução de índice algébrico diferencial pela adição de novas equações gera o efeito de *drift-off* (desvio) da solução do problema original (HAIRER; WANNER, 1996).

Diminuir o índice algébrico diferencial para uma unidade do modelo inicialmente proposto por Greenfield et al. (1998), que apresenta índice diferencial igual a 2 e não pode ser resolvido pelos simuladores atuais, sem que o modelo deixe de ser representativo da curva das temperaturas características deste ensaio é um desafio interessante. Eckert e Vaněk (2008) já tinham proposto alterações no modelo original para resolver o problema de índice e obtiveram bons resultados.

O modelo será escrito na linguagem do simulador EMSO - *Environment for Modeling, Simulation and Optimization* - (SOARES; SECCHI, 2003) e validado com dados experimentais obtidos na literatura (GREENFIELD et al., 1998; BRUNO, 2006; OTT et al., 2008).

O segundo grande objetivo deste trabalho é a implementação de métodos para a representação de petróleo através de misturas substitutas de componentes reais, utilizando o modelo do ensaio da destilação ASTM D-86 como ferramenta para obter a composição de uma mistura substituta através da estimação das frações molares de componentes reais previamente selecionados, resolvendo um problema de estimação dinâmica de condição inicial e compará-lo com outros métodos existentes como o MECM (*molecularly-explicit characterization model*) elaborado por Albahri (2005) que utiliza como entrada as temperaturas características do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV ou TBP, *true boiling point*) a pressão de vapor Reid e a composição PNA (parafínico, naftênico e aromático) e o método proposto por Ba et al. (2003).

1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em 6 capítulos, escritos de maneira que cada um contenha a sua própria revisão bibliográfica, seus resultados e conclusões.

O capítulo 1 traz a motivação para o desenvolvimento do trabalho, o objetivo e como está estruturada a dissertação.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica geral sobre petróleo, os seus ensaios de caracterização, as curvas de destilação mais utilizadas, as principais propriedades de caracterização e como estas são estimadas e algumas

propostas de representação da composição de frações do petróleo por misturas substitutas.

No capítulo 3 são apresentados dois modelos para o ensaio de destilação ASTM D-86 utilizado para caracterização de óleo cru e frações leves de petróleo e a validação destes dois modelos utilizando dados experimentais da literatura.

O capítulo 4 apresenta um método de seleção de componentes reais para compor a mistura substituta e como é determinada a sua composição e, ainda, exemplifica a sua utilização.

O capítulo 5 mostra como utilizar o modelo apresentado no capítulo 3 para resolver um problema de estimação de parâmetros de condição inicial para determinar uma mistura substituta que representa composição de frações leves do petróleo e a partir dela calcular algumas propriedades de caracterização, comparando com dados experimentais e outros métodos de estimação de mistura substituta.

Finalmente, no capítulo 6, são relatadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Simulação de Frações de Petróleo

Na indústria petrolífera, existe uma necessidade constante para o refinador avaliar diferentes cargas e derivados de petróleo, a fim de se definir o esquema de processamento a ser utilizado. Para efetuar esta decisão, parte-se das características da matéria-prima e avalia-se o seu potencial produtivo, ao qual se somam informações sobre o esquema de refino utilizado e as demandas do mercado consumidor. Durante este processo, o petróleo e suas correntes são qualificados por diversos critérios, relacionados ao seu comportamento durante o transporte, armazenamento e processamento. É uma tarefa árdua e complexa, freqüentemente sendo submetida a novos aperfeiçoamentos.

Com o avanço da computação, é cada vez mais comum o uso de modelos matemáticos e de simuladores de processos para resolver problemas como este. A utilização de simuladores de processos é também uma realidade em muitas outras aplicações da engenharia química. Entretanto, para que estas simulações possam ser utilizadas, todas as substâncias presentes e que atuam de alguma forma no processo devem ser descritas e caracterizadas o mais próximo da realidade quanto possível, caso contrário devem ser aproximadas de alguma forma, podendo, algumas vezes, gerar uma solução de baixa qualidade.

Infelizmente, no caso do petróleo e de suas frações, é inviável saber a composição exata da mistura estudada. Embora as frações leves de petróleo sejam constituídas por um grupo relativamente conhecido de compostos orgânicos, na maioria, hidrocarbonetos, o número dos componentes exatos pode chegar a casa dos milhares ou até mesmo dos milhões (RIAZI, 2005). Tal número torna inviável a simulação da mistura completa, pois não seria possível saber quantos e quais são os componentes da mistura, mesmo com os atuais avanços nos métodos de química analítica (ECKERT; VANĚK, 2008).

Apesar da impossibilidade virtual de serem descritos rigorosamente, como os diferentes petróleos são constituídos essencialmente pelos mesmos tipos de compostos químicos, é possível aproximá-los por misturas de um determinado número de substâncias, cujas diferenças nas propriedades são devidas basicamente às quantidades relativas dos seus constituintes (THOMAS et al., 2001). Ainda assim, formar uma aproximação deste tipo que apresente características semelhantes o bastante às da mistura original para oferecer boa utilidade prática já é um grande desafio.

2.2 Métodos de Aproximação

Diferentes métodos de aproximação podem ser aplicados dependendo de que tipo de produto se está trabalhando. No caso do petróleo, quanto mais pesada (na verdade, mais densa) a fração ou derivado, maior o número de compostos presentes, assim como maior é a percentagem dos compostos não-identificados e com propriedades não determinadas. Desta maneira, ao se tentar simular o comportamento do petróleo cru como um todo ou muitas de suas frações, a completa descrição dos componentes reais envolvidos se torna inviável e o método mais comum de aproximação é através de pseudo-componentes (WAUQUIER, 1995).

Os pseudo-componentes podem ser associados a cortes (rendimentos volumétricos) produzidos pelo petróleo em diferentes faixas de pontos de ebulição. Podem ser mais ou menos estreitos ou também corresponder às faixas de destilação de derivados como nafta, querosene ou gasóleo, dependendo do fim a

que se destinam (ver Figura 2.1). Cada um destes cortes teóricos é então considerado um componente individual e caracterizado em função de suas propriedades físicas e químicas (BRIESEN; MARQUARDT, 2004a).

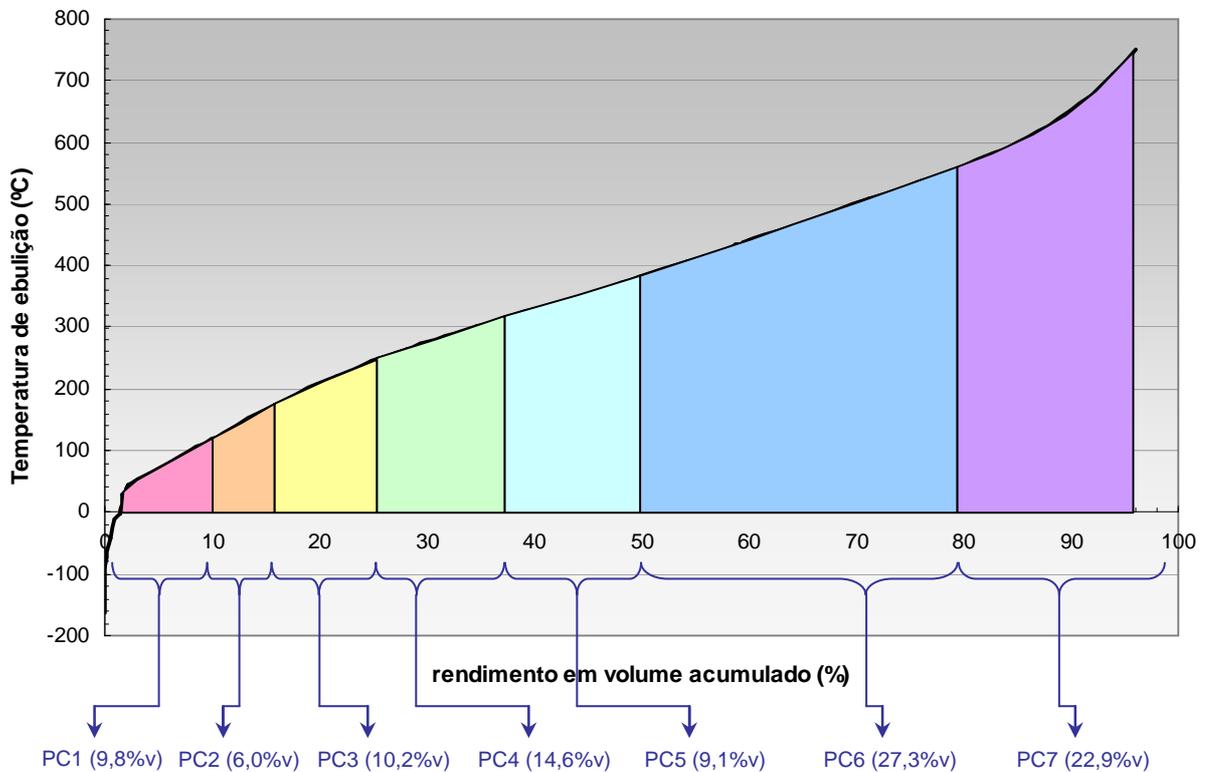


Figura 2.1: Divisão de uma mistura em pseudo-componentes.

Os pseudo-componentes carregam consigo diversas aproximações que podem aumentar ainda mais sua discrepância com a realidade (BRIESEN; MARQUARDT, 2004a). Pelo fato de serem definidos como cortes exatos em determinados pontos de ebulição, o que é impossível de se realizar na prática, mesmo a medição experimental de suas propriedades, se executada, não corresponderia exatamente ao pseudo-componente definido, ou melhor, à faixa de ponto de ebulição que o corte representa. Em função desta dificuldade e, principalmente, por facilidade prática, muitas de suas propriedades são estimadas através de métodos empíricos, imprecisos e limitadas em faixas de validade. Por fim, como são inerentemente misturas, muitas propriedades, como a temperatura de ebulição, não são na realidade pontos, mas faixas de valores, e terminam por serem simplificados em valores médios para uso nas correlações (RIAZI, 2005).

Apesar de que a introdução das misturas de pseudo-componentes na modelagem matemática mais tradicional de equipamentos de separação, concebidos com estágios de equilíbrio e/ou com eficiências corrigidas, leve freqüentemente a resultados aceitáveis, o mesmo não é verdade na concepção mais moderna de pratos de não-equilíbrio. Neste conceito, os cálculos exigem a estimação de parâmetros termodinâmicos e de transporte mais sofisticados para os componentes, como difusividade na fase líquida ou em vapor (BRUXEL et al. 2007; ECKERT, 1999). Tanto em função de se recorrer a um número maior de correlações, como pelo maior problema em aplicá-las, os erros e imprecisões aumentam.

Uma abordagem diferente, proposta por Briesen e Marquardt (2003, 2004a e 2004b) é o tratamento da composição do petróleo ou de suas frações por uma **distribuição contínua** dos produtos de ebulição e de suas propriedades, o que é muito interessante e traz possibilidades de uma discretização flexível. Contudo, apesar de passível de ser resolvida graficamente, esta abordagem acarreta problemas ao se tentar implementá-la nos simuladores, conforme também já foi explicado por Eckert e Vaněk (2008). Os simuladores de processos atualmente estão preparados para lidar apenas com componentes puros ou pseudo-componentes, não com funções de distribuição contínua que necessitariam de modelos específicos para a predição das suas propriedades e do seu comportamento em operações unitárias.

Conforme comentado, a completa representação de uma mistura complexa como o petróleo por um sistema de componentes reais encontra sérias dificuldades. Entre os problemas encontrados estão o grande número de substâncias envolvidas e a presença significativa de compostos orgânicos complexos e de alto peso molecular, cujas propriedades não são normalmente conhecidas. Entretanto, para as frações e os derivados mais leves como nafta, gasolina e querosene, a aproximação por uma **mistura substituta com componentes reais** é bastante viável (ECKERT, 1999; ECKERT; VANĚK, 2003 e 2005). Dentre as vantagens deste método, podemos citar que não é necessário estimar os dados termodinâmicos da mistura por relações empíricas (que normalmente apresentam erros consideráveis),

pois as propriedades dos componentes reais e da mistura estão usualmente disponíveis nos bancos de dados dos simuladores ou podem ser estimadas por equações de estado ou relações termodinâmicas conhecidas.

As misturas substitutas não deixam de ser uma nova abordagem da tradicional aproximação por pseudo-componentes. Assim como a última, elas são determinadas a partir de propriedades da mistura original, especialmente as curvas de destilação, e várias de suas propriedades físicas. Na prática, ainda precisam ser estimadas através de métodos empíricos (RIAZI, 2005). Porém, a aproximação por misturas substitutas requer um passo adicional, que é a seleção de quais componentes reais serão utilizados para representar a mistura original de composição desconhecida.

2.3 Caracterização da Mistura Original

A caracterização mais precisa das frações de petróleo é um passo importante na aplicação de cálculos cinéticos e termodinâmicos para o projeto, operação e simulação de processos de refino. Idealmente, as propriedades destas frações seriam determinadas experimentalmente em laboratório, a partir de amostras do fluido real tomadas do processo sob estudo. Porém, na prática é muito difícil que todas estas propriedades sejam medidas diretamente, devido ao alto custo e à demanda de tempo envolvido, de modo que muitas são estimadas em função de algumas propriedades globais básicas, mais facilmente medidas em laboratório, como densidade, viscosidade e temperaturas características de destilação.

Conforme será apresentado mais adiante, as curvas de destilação se destacam como sendo o tipo de propriedade mais importante para representar as diferentes frações de petróleo e para servir como base da estimação das demais. Alguns modelos matemáticos, como o MECM de Albahri (2006), propõem-se a prever todas as demais propriedades apenas com o conhecimento da curva de destilação ASTM-2892 ou a ASTM D-86.

É importante ressaltar para a compreensão desta forma de caracterização, que a destilação em si não é uma propriedade, mas um processo, cujos rendimentos volumétricos obtidos em cada temperatura de ebulição dependem intrinsecamente da forma como a destilação é executada. Nas refinarias e nos meios acadêmicos, vários ensaios de destilação padronizados emergiram e se destacaram, seja pela facilidade de realização ou pela utilidade prática que apresentam. Entre estes, são utilizados principalmente os da *American Society for Testing of Materials (ASTM)*, sendo os de uso mais comum na indústria de petróleo o D-2892, o D-86, o D-1160, o D-2887 e o VEB (ou EFV) (FARAH, 2007a).

2.3.1 °API

O °API é uma propriedade de caracterização do petróleo muito utilizada na indústria. É baseado nas normas ASTM D-287 e D-1298, sendo a medida mais comum aplicada ao petróleo e seus derivados, mas pode-se dizer que é apenas outra forma para representar a densidade (FARAH, 2007a).

A densidade é a relação entre a massa específica do material que se quer medir e de um padrão, ambos em temperatura determinada. Normalmente o padrão é a água, tanto para líquidos quanto para sólidos. Nos EUA, a temperatura usual para líquidos é 60°F (15,6°C) e, nesta temperatura a massa específica ($\rho_{\text{água}}^{60^{\circ}\text{F}}$) da água é 999,05 kg/m³ (BRASIL, 2004). De uma forma geral a densidade pode ser definida como:

$$d_{T_{\text{liq}}/T_{\text{ref}}} = \frac{\rho_{\text{liq}}^{T_{\text{liq}}}}{\rho_{\text{água}}^{T_{\text{ref}}}} \quad (2.1)$$

onde $d_{T_{\text{liq}}/T_{\text{ref}}}$ é a densidade do líquido na temperatura T_{liq} , $\rho_{\text{liq}}^{T_{\text{liq}}}$ é a massa específica na temperatura T_{liq} e $\rho_{\text{água}}^{T_{\text{ref}}}$ é a massa específica de referência, normalmente a água, na temperatura de referência T_{ref} .

Para calcular o °API, primeiramente, determina-se a densidade da amostra ($d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}$) a 15,6 °C (ou 60 °F), normalmente medida pelo método ASTM D-287.

A seguir, pode-se aplicar a simples equação abaixo, que é definição da referida propriedade:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} - 131,5 \quad (2.2)$$

Embora a medição de densidade seja um teste simples de se realizar, através do teste do método do hidrômetro, ele possui algumas etapas cruciais que devem ser seguidas, começando com a garantia de que a amostra tomada seja representativa.

A densidade do petróleo é importante, porque ela reflete, por si só, o conteúdo de frações leves e pesadas, indicando a tendência de quais produtos são possíveis de se obter em maior quantidade no fracionamento através de destilação, pois se trata de uma propriedade aditiva em base volumétrica (FARAH, 2007b).

2.3.2 Fator de Caracterização de Watson

É o mais conhecido dos fatores de caracterização (FARAH, 2007b), desenvolvido por Watson e outros colaboradores na década de 1930, proposto através do diagrama de densidade versus ponto de ebulição de diversos tipos de hidrocarbonetos. Verifica-se que os diversos hidrocarbonetos de uma mesma família distribuem-se regularmente sobre curvas bem definidas neste diagrama. Isto torna possível propor uma função que define o fator de caracterização (K_w), que divide o diagrama em regiões distintas, conforme o tipo de hidrocarboneto (RIAZI, 2005).

É definido pela equação abaixo:

$$K_w = \frac{PEMC^{1/3}}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} \quad (2.3)$$

onde PEMC (para mais detalhes ver Apêndice A) é o ponto de ebulição médio cúbico definido por Watson (em R) e $d_{15,6/15,6}$ é a densidade da fração a 15,6/15,6 °C.

Watson sugeriu a caracterização mostrada na Tabela 2.1.

A maioria das relações que utilizam o fator de Watson faz uma sutil alteração, considerando o PEM_e (também em R) em vez do PEM_C , considerado mais significativo pelo API Technical Data Book (1997):

$$K_{API} = \frac{PEM_e^{1/3}}{d_{15,6/15,6}} \quad (2.4)$$

Tabela 2.1: Caracterização de frações de petróleo sugerida por Watson (FARAH, 2007a).

k_w	Hidrocarboneto
13	Parafínicos de elevada massa molar
12	Parafínicos de média a baixa massa molar e naftênicos com alto grau de substituição
11	Naftênicos puros e medianamente substituídos e aromáticos com alto grau de substituição
10	Naftênicos puros, condensados e conjugados e aromáticos medianamente substituídos
9	Aromáticos puros, condensados e nafteno-aromáticos

2.3.3 Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

Também conhecido como **Destilação Diferencial com Refluxo**, o procedimento que determina a curva dos **Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV ou TBP, True Boiling Point)** é o ponto de partida para a avaliação de petróleos, permitindo a sua separação em cortes ou frações de acordo com as suas temperaturas de ebulição. A PEV é padronizada pelas normas ASTM D-2892 e D-5236, não havendo, no entanto rigidez quanto aos tipos de equipamentos empregadas ou quanto às condições operacionais. Pelo D-2892, podem-se utilizar colunas de 14 a 18 estágios de equilíbrio, bandejas ou recheios, trabalhando-se com refluxo variável, destilando-se de 1 a 70 litros. Outros métodos abrem possibilidades de variação muito maiores, com até 60 estágios de equilíbrio e razão de refluxo de 35:1, deixando-se claro que o importante é que estas diferenças não tragam mudanças na forma e na posição da curva de destilação (FARAH, 2007a).

O excelente fracionamento obtido por esse método fornece uma distribuição precisa dos componentes para a amostra do óleo que está sendo testado. Além disso, qualquer ponto da curva de *temperatura-volume de destilado*

representa o ponto verdadeiro de ebulição da mistura de hidrocarbonetos correspondente àquela porcentagem volumétrica (RIAZI, 2005). Em outras palavras, pode-se considerar que cada ponto da curva PEV corresponde idealmente ao ponto de ebulição individual de cada um dos seus componentes. Isto torna possível que se faça o procedimento contrário, isto é, uma vez que se saiba a constituição exata de uma mistura analisada, podem-se juntar os pontos de ebulição de cada componente, relacionados à sua proporção na mistura, e recriar-se a PEV.

Pelo método D-2892, inicia-se a destilação do petróleo com a desbutanização do mesmo, seguido pela destilação à pressão atmosférica. Quando a temperatura no balão alcança 310 °C, o procedimento de destilação é parado e passa-se a trabalhar com a pressão de 100 mmHg, baixando sucessivamente a temperatura. Por este método, alcança-se a temperatura equivalente a 400 °C atmosféricos no vapor de topo. Valendo-se do procedimento D-5236, é possível destilar resíduos de petróleos em pressões ainda menores, equivalendo à temperatura de ebulição atmosférica de 580 °C. Estes são compostos que normalmente seriam impossíveis de serem destilados, devido ao craqueamento térmico da amostra (WAUQUIER, 1995).

Apesar da sua excelente caracterização da mistura, a PEV possui como desvantagem o fato de ser um método bastante demorado, caro e que utiliza grande quantidade de matéria-prima. Assim, ela é pouco usada na indústria do petróleo para a caracterização dos cortes e frações estreitas geradas (RIAZI, 2005).

2.3.4 Destilação ASTM

O procedimento **ASTM D-86** é uma destilação diferencial, sem refluxo e com apenas um estágio de equilíbrio, realizado à pressão atmosférica, utilizado no controle de qualidade de derivados leves. O **ASTM D-1160** é o mesmo processo, mas realizado à pressão de 10 mmHg e aplicado para frações pesadas. São métodos menos precisos do que a PEV, mas muito mais simples, rápidos e baratos, por isso sendo de uso muito maior pelas refinarias (FARAH, 2007a).

Devido à sua larga aceitação na operação diária das refinarias, o ASTM D-86 é o único método padronizado para se obter uma curva de destilação (ECKERT, 1999), servindo não apenas para a caracterização de uma mistura de petróleo, mas também como base para a maioria das correlações para estimação de propriedades de caracterização de petróleos e suas frações.

O aparato mais simples para a medição da destilação envolve um bico de *Bunsen* para aquecimento, um banho líquido com um tubo de condensado e um cilindro graduado coberto com um mata-borrão como um recipiente de destilado calibrado. Naturalmente, devido aos sérios riscos e imprecisões de medida deste aparato, utilizam-se na prática instrumentos comerciais semi-automatizados, próprios para o teste (Figura 2.2). Para cada tipo de fluido a ser analisado (gasolina, querosene, etc.), deve-se selecionar no console do equipamento um perfil de aquecimento pré-programado, que influenciará no valor medido do ponto inicial de ebulição (PETROTEST, 2010; RIAZI, 2005; WAUQUIER 1995).



Figura 2.2: Balão específico para a destilação ASTM D-86 e um equipamento para a execução automática do ensaio (Petrotest ADU 4) (PETROTEST, 2010).

O tempo de duração do ensaio é de cerca de 50 minutos, sendo regida também pela norma brasileira MB-45.

2.3.5 Destilação Simulada

O procedimento **ASTM D-2887**, conhecido como **Destilação Simulada**, é realizado através de cromatografia gasosa em uma coluna que utiliza recheio apolar para eluir os hidrocarbonetos em ordem crescente de pontos de ebulição. É um método simples, de precisão e custos intermediários entre o PEV o D-86, aplicado para todas as frações de petróleo com ponto final de ebulição inferior a 720 °C (RIAZI, 2005).

2.3.6 Vaporização por Expansão Brusca (VEB)

Também conhecido como **Destilação Integral** ou **Vaporização em Flash de Equilíbrio (EFV)**, a VEB é realizada pelo aquecimento e expansão brusca da mistura em um vaso de flash, onde se separam as correntes de vapor e líquido resultantes. Repetindo-se diversas vezes este experimento, cada vez em uma temperatura diferente, monta-se a curva. Uma vez que não há refluxo e apenas um estágio de equilíbrio, a separação entre os componentes é ruim. Além disso, a elaboração da curva de destilação VEB é enfadonha e consome muito tempo. Entretanto, ainda é um procedimento muito utilizado porque as informações resultantes são importantes para o projeto de equipamentos ou para a predição do desempenho de misturas de hidrocarbonetos pesados, sob determinadas variações de condições operacionais (ECKERT; VANĚK, 2008).

Eckert e Vaněk (2008) apresentaram um modelo matemático para representar este teste e obtiveram resultados satisfatórios.

2.3.7 Comparação e Conversão entre Ensaio de Destilação

Cada tipo de ensaio de destilação resulta em uma curva de vaporização diferente, conforme é ilustrado pela Figura 2.3. Quanto mais eficiente a separação dos componentes, mais os pontos de bolha e de orvalho se aproximam

respectivamente do ponto de ebulição do componente mais leve e do mais pesado na mistura.

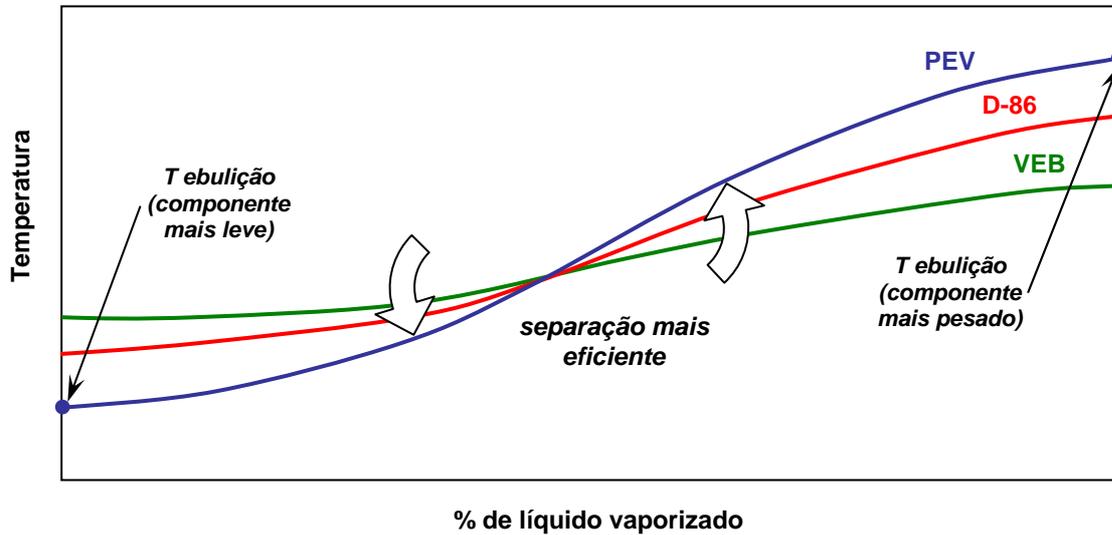


Figura 2.3: Comparação entre curvas típicas de destilação (PEV, ASTM D-86 e VEB).

A Figura 2.4 apresenta as curvas de destilação PEV, ASTM D-86, e VEB obtidas em um exemplo real, uma mistura de nafta e querosene (RIAZI, 2005).

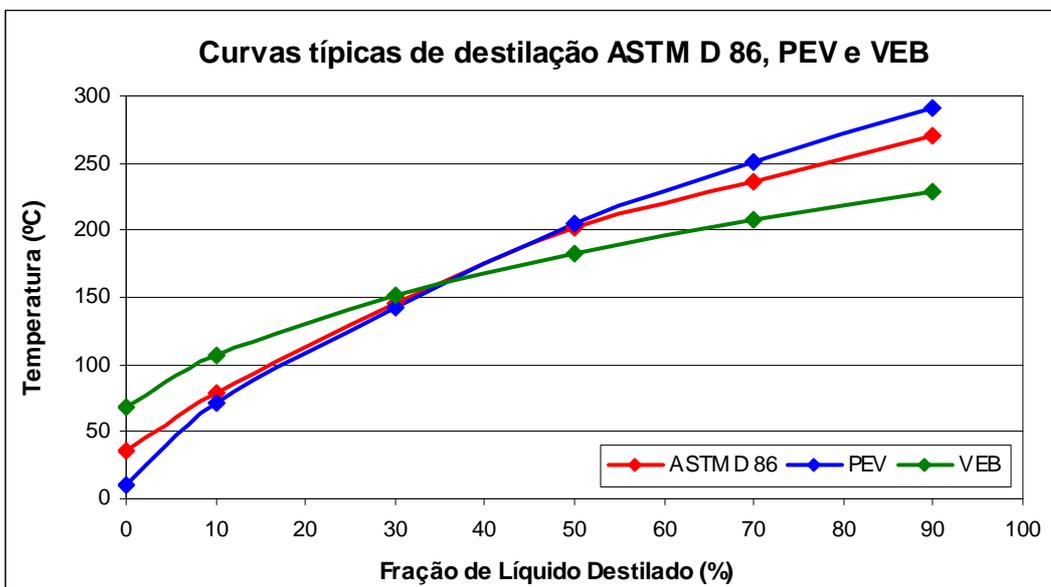


Figura 2.4: Curvas típicas de destilação PEV, ASTM D-86 e VEB para uma mistura de nafta e querosene (RIAZI, 2005).

É possível se efetuar a conversão dos dados obtidos por um método em outro através de correlações do tipo gráfico ou algébrico, as quais via de regra apresentam razoável acurácia. Entre os métodos dos diversos autores disponíveis, os principais são o de Edmister e o de Riazi (FARAH, 2007b).

Edmister e Okamoto (1959) foram alguns dos primeiros pesquisadores a propor correlações para converter curvas de destilação e aprofundar o estudo do equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos. Suas correlações são originalmente gráficas e sua metodologia se baseia na determinação apenas dos chamados “pontos nobres”, ou seja, as temperaturas correspondentes aos pontos 0, 10, 30, 50, 70, 90 e 100% vaporizados (RIAZI, 2005). Os passos gerais do método são:

- 1) Transformação da temperatura correspondente a 50% vaporizados de um método no outro;
- 2) Transformação das diferenças de temperatura relativas aos pontos 0-10, 10-30, 30-50, 50-70, 70-90 e 90-100 obtidas por um método nas diferenças que seriam obtidas pelo outro método;
- 3) Cálculo das temperaturas relativas a 0, 10, 30, 70, 90 e 100 a partir dos valores obtidos nos 2 passos anteriores.

Esse processo se tornou a base para várias outras das principais metodologias de conversão de curvas de destilação, como as de Riazi e de Daubert, e está esquematizado pelo diagrama da Figura 2.5. Edmister criou cartas para várias interconversões entre as destilações PEV 1 atm, PEV 10 mmHg, D-86 e D-1160, que podem ser encontradas em EDMISTER e OKAMOTO (1959). A conversão D-86 → PEV 1 atm, que é a de maior interesse para este trabalho, pode ser feita diretamente, enquanto que o processo inverso precisa ser feito iterativamente por tentativa e erro (FARAH, 2007b).

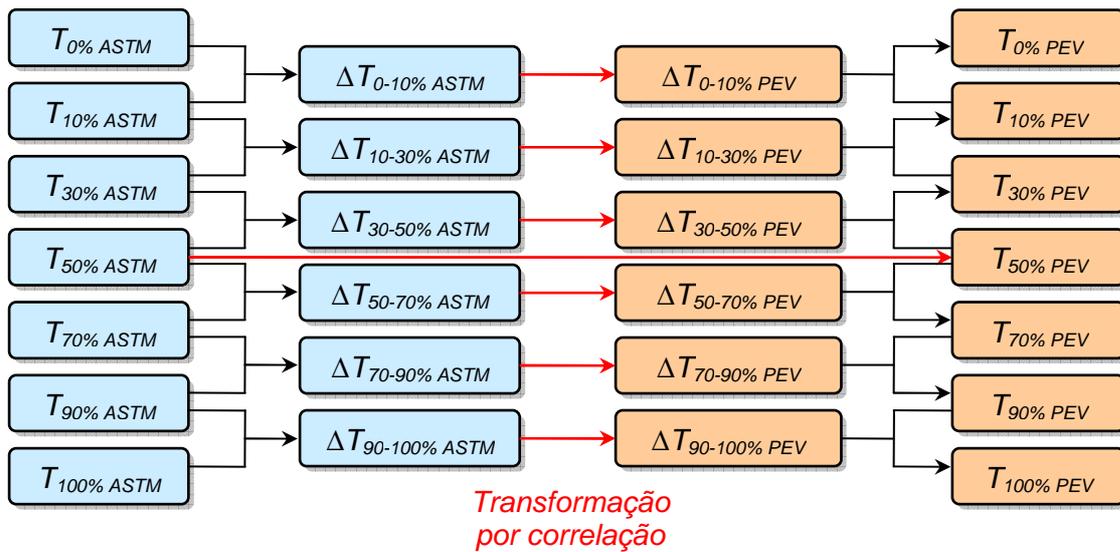


Figura 2.5: Metodologia de conversão da destilação ASTM D-86 em PEV.

Mais recentemente, Riazi e Daubert (1986) desenvolveram correlações algébricas para efetuar algumas destas conversões, que foram adotadas por um tempo pelo API Technical Data Book (1997). Posteriormente, Daubert (1992) propôs mais alterações nestas formulações, que passaram a ser a referência do API Technical Data Book (1997) e fornecem melhores resultados, as quais estão apresentadas abaixo:

$$T_{50\% PEV} = 255,4 + a_4 (T_{50\% ASTM} - 255,4)^{b_4} \quad (2.5)$$

$$\Delta T_{iPEV} = a_i (\Delta T_{iASTM})^{b_i} \quad (2.6)$$

$$T_{iPEV} = T_{i+1PEV} - \Delta T_{iPEV} \quad (2.7)$$

onde, T_{iPEV} é a temperatura PEV relativa à percentagem vaporizada i , ΔT_{iPEV} é a diferença de temperatura PEV correspondentes a duas percentagens adjacentes, ΔT_{iASTM} é a diferença de temperatura ASTM correspondentes a duas percentagens adjacentes, e a_i e b_i são constantes que dependem da percentagem vaporizada i no teste, apresentadas na Tabela 2.2. Todas as temperaturas devem ser trabalhadas em K (API TECHNICAL DATA BOOK, 1997; RIAZI, 2005; WAUQUIER, 1995).

Estas correlações funcionam razoavelmente para temperaturas de até 315°C, sendo que as conversões acima deste limite apresentam resultados não muito confiáveis.

Riazi (2005) apresenta um exemplo da conversão da curva ASTM D-86 para PEV de uma amostra de petróleo na faixa do querosene. Este exemplo mostra que o desvio médio da conversão utilizando o método de Riazi-Daubert para a amostra é de 3,8°C. A Tabela 2.3 reproduz este exemplo.

Tabela 2.2: Constantes para as conversões ASTM D-86 → PEV (API TECHNICAL DATA BOOK, 1997).

i	Faixa de percentagem vaporizada	a_i	b_i	$\Delta T_{i,ASTM}$ máximo permitido (°C)
1	0-10%	5,8589	0,60244	55
2	10-30%	4,1481	0,71644	140
3	30-50%	2,6956	0,80076	140
4	50%	0,8851	1,0258	-
5	50-70%	2,2744	0,82002	85
6	70-90%	2,6339	0,75497	55
7	90-100%	0,1403	1,6606	-

O exemplo de Riazi (2005) não prova que o desvio médio é sempre pequeno, mas dá indicativos que o método produz resultados próximos da realidade.

Tabela 2.3: Exemplo apresentado por Riazi (2005) para a conversão da ASTM D-86 para PEV para uma amostra de querosene.

Volume Destilado (%)	ASTM D-86, exp. (°C)	PEV, exp. (°C)	PEV, calc. (°C)	Desvio médio (°C)
0	165,6	146,1	133,1	13,0
10	176,7	160,6	158,1	2,5
30	193,3	188,3	189,2	0,9
50	206,7	209,4	210,6	1,2
70	222,8	230,6	232,9	2,3
90	242,8	255,0	258,1	3,1
Desvio médio absoluto (°C)				3,8

2.4 Propriedades de Frações do Petróleo, Suas Medidas e Estimações

Algumas das correlações mais importantes para as propriedades de caracterização de frações de petróleo e óleo cru são apresentadas detalhadamente no Apêndice A.

2.4.1 *Análise de variáveis das correlações*

A Tabela 2.4 faz uma síntese de todas as correlações apresentadas ao longo desta seção e no Apêndice A, buscando as variáveis dependentes mais básicas a que se referem.

Como se pode observar, todas as propriedades mais importantes para a caracterização de frações de petróleo podem ser estimadas tendo-se como base apenas a curva de destilação ASTM D-86 e a densidade da mistura, que são as variáveis básicas das correlações.

A importância desta observação vem reforçar a conclusão de que a curva de destilação gerada pelo através da norma ASTM D-86 e a densidade são as propriedades mais importantes a serem mantidas quando da montagem de uma mistura substituta que represente com maior afinidade as propriedades da mistura original de composição desconhecida. Do mesmo modo, isso leva a crer que, seja qual for a composição da mistura substituta, se a curva de destilação e a densidade global forem similares à da fração de petróleo original, as demais propriedades globais deverão estar bastante próximas.

Tabela 2.4: Análise de variáveis das correlações apresentadas.

Propriedade	Variáveis dependentes diretas	Variáveis básicas	Recomendação
$^{\circ}API$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	Definição
$PEMV$	$T_{i\%ASTM}$	$T_{i\%ASTM}$	Definição
$PEMP$	$PEMV, T_{i\%ASTM}$	$T_{i\%ASTM}$	API
$PEMM$	$PEMV, T_{i\%ASTM}$	$T_{i\%ASTM}$	API
$PEMC$	$PEMV, T_{i\%ASTM}$	$T_{i\%ASTM}$	API
$PEMe$	$PEMM, PEMC$	$T_{i\%ASTM}$	Definição
PVR	$PEMe, T_{pc}, P_{pc}, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Oil and Gás
$P_v(T)$	PVR	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
Mw	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
v	$K_{API}, ^{\circ}API$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
n_{20}	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
PA	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
PA	$R_i, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Albahri
PC	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
PCI	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, S\%$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Riazi
PCI	$^{\circ}API, S\%, H_2O\%, Inertes\%$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM} (*)$	API
PCI	$PEMV, d_{15,6/15,6^{\circ}C}, S\%, PA, A\%$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Farah
C/H	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Farah
$H\%$	$n_{20^{\circ}C}, d_{20/4^{\circ}C}, M$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Riazi
$S\%$	$R_i, m, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Riazi
$Cp_L(T)$	$K_{API}, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	ASTM
$Cp_L(T)$	$K_{API}, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
$Cp_V(T)$	K_W	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Watson e Fallon
RON	$PEMe$	$T_{i\%ASTM}$	Riazi
PNA	R_i, VGC, VGF	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
PNA	$R_i, d_{15,6/15,6^{\circ}C}, C/H, m$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Riazi
VGC, VGF	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, v$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
T_C	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, PEMV$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
P_C	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, PEMV, S_{10-90}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
T_{pc}	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
P_{pc}	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
T_{pc}	$PEMM, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Lee-Kesler
P_{pc}	$PEMM, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Lee-Kesler
ω	$T_{pc}, P_{pc}, PEMM, K_W$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	API
K_W	$PEMC, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Definição
K_{API}	$PEMe, d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Definição
m	$M, n_{20^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Definição
R_i	$n_{20^{\circ}C}, d_{20/4^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}, T_{i\%ASTM}$	Definição
$d_{20/4^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	$d_{15,6/15,6^{\circ}C}$	API

(*) Para as misturas de hidrocarbonetos consideradas neste trabalho, o teor de água e inertes é naturalmente considerado nulo.

2.5 Modelagem Matemática de Curvas de Destilação

Em função das curvas PEV apresentarem diretamente os pontos de ebulição dos componentes da mistura, a maioria dos métodos empíricos prefere os seus valores para estimação das propriedades de uma mistura. Da mesma forma,

alguns dos modelos de misturas substitutas, como os pseudo-componentes, também se baseiam em curvas PEV (RIAZI, 2005; WHITSON; BRULÉ, 2000). Entretanto, conforme discutido anteriormente, devido aos menores custos e tempo envolvidos, as curvas mais comumente disponíveis na prática são as ASTM D-86, nas quais a interação entre as moléculas está embutida na curva e não pode ser desprezada. Apesar de existirem métodos de conversão dos dados obtidos pela ASTM D-86 para a curva PEV (RIAZI, 2005), inclusive alguns recomendados pelo *American Petroleum Institute* (API TECHNICAL DATA BOOK, 1997), eles não são de alta acurácia.

Para evitar a conversão dos dados da curva ASTM D-86 para a curva PEV, Eckert e Vaněk (2008) sugeriram que um modelo matemático fosse obtido diretamente para destilação ASTM D-86, a partir da qual será determinada a mistura substituta como uma mistura de componentes reais, com a composição ajustada a fim de aproximar a curva experimental.

O primeiro modelo matemático do ensaio de destilação ASTM D-86 foi publicado por Greenfield et al. (1998). Eles propuseram uma modelagem baseada em princípios básicos de engenharia química (balanços de massa e energia, relações termodinâmicas). O sistema resultante é um sistema de equações algébrico-diferenciais (*differential-algebraic equations, DAE*) de índice 2. Apesar da modelagem proposta pelo grupo ser bastante exata do ponto de vista da engenharia química, o sistema de equações resultante é complexo e não pode ser resolvido através dos métodos padrões de integração, por apresentar índice algébrico-diferencial elevado (PROCESS SYSTEMS ENTERPRISE, 2004).

O algoritmo estabelecido pelos autores para a resolução desse sistema se baseia numa integração Runge-Kutta de 4ª ordem, que necessita dos valores de três equações em três incrementos de tempo para cada incremento calculado. Duas destas devem ser resolvidas numericamente, de modo que os limites máximos e mínimos de variáveis como as taxas de vapor destilado e condensado precisam ser estipulados, assim como os erros admissíveis entre as iterações. Contudo, o cálculo do ponto de bolha e o balanço de energia no estágio de equilíbrio (entre o vapor destilado e o líquido condensado) são outros sistemas que não podem ser

explicitados, exigindo o acoplamento de mais dois algoritmos, buscados em Smith et al. (2000). Após a convergência de todos os sistemas, os valores obtidos para os estágios 1 e 2 são utilizados para o próximo incremento na integração pelo método de Runge-Kutta. Após os quatro incrementos, finalmente, pode obter a composição do líquido coletado no estágio 3 e a temperatura correspondente para a curva, que é o ponto de partida para a nova iteração. Quando necessário, aumenta-se manualmente a taxa de aquecimento do estágio 1, a fim de se obter uma vazão de destilado mais ou menos constante, como exigido pela norma da ASTM. O fim do ensaio é estipulado quando o líquido remanescente no balão atinge um valor suficientemente baixo (GREENFIELD et al., 1998).

Essas diversas iterações interdependentes, necessárias para se caracterizar e determinar o sistema a cada passo da destilação, além de não terem todos os passos detalhados no artigo, exigiam um grande esforço de cálculo, de modo que a utilidade prática do método se tornava bastante limitada.

Para facilitar a sua aplicação, Eckert e Vaněk (2008) sugeriram uma alteração no modelo de Greenfield, a fim de resolver o problema do índice algébrico diferencial elevado. Utilizando a técnica sugerida por Cervantes e Biegler (1998), que se baseia na derivação com relação ao tempo de uma ou mais equações do modelo, os autores retrabalharam o balanço de energia, reduzindo o índice para 1. Isto possibilitou que o modelo pudesse ser resolvido pelos métodos padrões de integração disponíveis nos integradores comerciais. Os resultados apresentados no referido artigo mostraram que esta aproximação manteve os resultados calculados bastante semelhantes aos experimentais, sugerindo que a alteração foi adequada. Entretanto, é sabido que a redução de índice através da diferenciação do modelo original gera efeito de *drift-off* (desvio) da solução (HAIRER; WANNER, 1996). Talvez por este motivo a literatura mencione os modelos disponíveis como não confiáveis (BA et al., 2003; BRUNO, 2006).

Seguindo a mesma linha, foi desenvolvido neste trabalho um novo modelo fenomenológico para a destilação ASTM D-86, que também consiste em um sistema DAE, porém sendo mais simples e apresentando índice algébrico diferencial igual a 1. A solução deste modelo foi obtida utilizando o simulador de processos EMSO

(SOARES; SECCHI, 2003), em conjunto com o pacote termodinâmico VRTherm (VRTech, 2008), gerando aproximações dos resultados experimentais tão boas quanto dos modelos anteriores.

O EMSO (acrônimo para *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um simulador baseado em equações desenvolvido a partir do trabalho de SOARES (2003) e com desenvolvimento continuado pelo projeto ALSOC, em um consórcio que reúne universidades e empresas petroquímicas brasileiras. Neste simulador, a consistência das unidades de medida, a resolubilidade do sistema e a consistência das condições iniciais são automaticamente verificadas. Como este simulador de processos não apresenta custos para a sua utilização em instituições de ensino, torna-se naturalmente mais acessível, podendo satisfazer tanto os usuários da academia quanto da indústria.

Capítulo 3

Modelagem da Destilação ASTM D-86

Neste capítulo serão apresentados dois modelos baseados em primeiros princípios para o ensaio de destilação ASTM D-86. Um modelo com balanço de energia e outro sem balanço de energia. Estes modelos apresentam índice algébrico diferencial igual a um, portando podendo ser resolvidos pelos simuladores de processos mais comuns, diferentemente do modelo apresentado por Greenfield et al. (1998).

Estes modelos serão resolvidos no simulador dinâmico de processos EMSO (acrônimo para *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), em conjunto com o pacote termodinâmico VRTherm.

Para validação do modelo, os resultados da simulação foram comparados com dados experimentais de literatura (GREENFIELD et al., 1998; BRUNO, 2006; OTT et al., 2008). As previsões obtidas com os modelos propostos geraram resultados com desvios da ordem de 0,6% em relação aos dados experimentais.

3.1 Esquema do Ensaio de Destilação ASTM D-86

Neste capítulo, são apresentadas duas novas propostas para a modelagem matemática do ensaio de laboratório de destilação ASTM D-86, normalmente utilizado para o controle de qualidade de derivados leves de petróleo.

Este teste padronizado pela norma ASTM D-86 (comumente chamada apenas de destilação ASTM D-86), cuja descrição pode ser encontrada na literatura (RIAZI, 2005; WAUQUIER, 1995), é uma das formas mais básicas para a caracterização de frações leves de petróleo, representando a faixa de temperaturas em que vaporiza a amostra em determinadas condições.

A Figura 3.1 ilustra um esquema que representa os equipamentos utilizados neste ensaio.

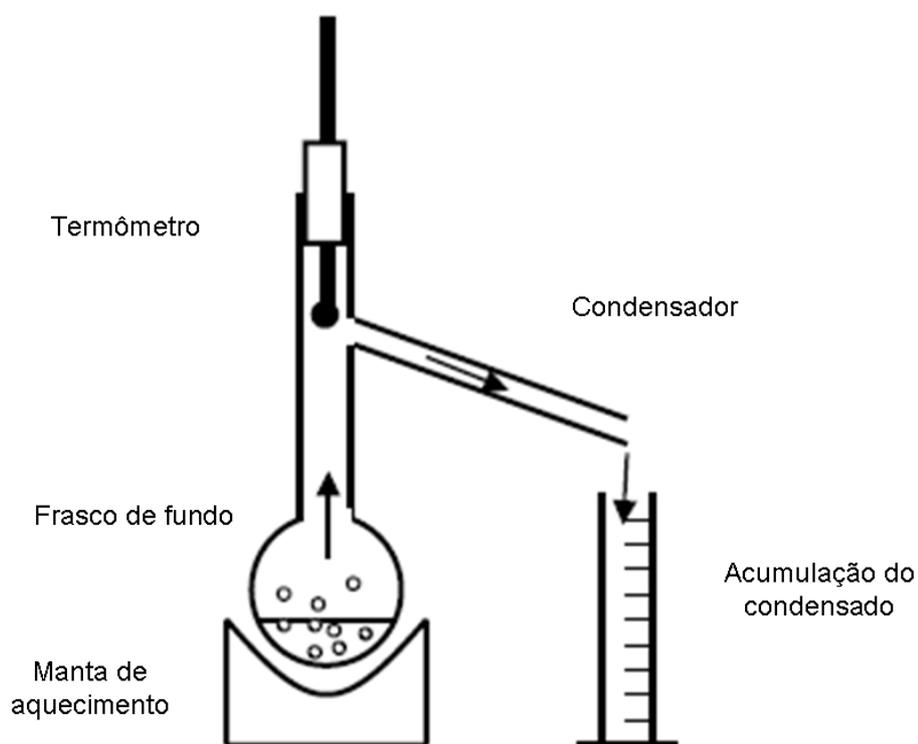


Figura 3.1: Esquema ilustrativo da destilação ASTM D-86.

Em um pequeno balão, aquecido por uma resistência, são depositados 100 mL da amostra. À medida que a solução evapora, o vapor sobe pela extremidade em tubo do balão e se dirige à seção de condensação, normalmente encamisada por uma serpentina com um líquido frio. O líquido condensado é acumulado em uma pipeta graduada, por onde se mede a quantidade de destilado produzido. A temperatura característica é medida através de um termômetro, posicionado no topo do tubo.

A Figura 3.2 representa o mesmo ensaio na forma do diagrama de blocos que serve de base para o desenvolvimento da modelagem matemática da destilação ASTM D-86. O **bloco 1** representa o balão do conjunto da destilação, por onde o sistema é aquecido. O **bloco 2** representa o tubo entre o balão e o termômetro – neste bloco é considerada a perda de calor para o ambiente, conforme descrito no artigo de Greenfield et al. (1998). O **bloco 3** representa o topo do tubo, onde a temperatura característica é medida. A seção de condensação e o acumulador do destilado, por fim, estão representados no **bloco 4**.

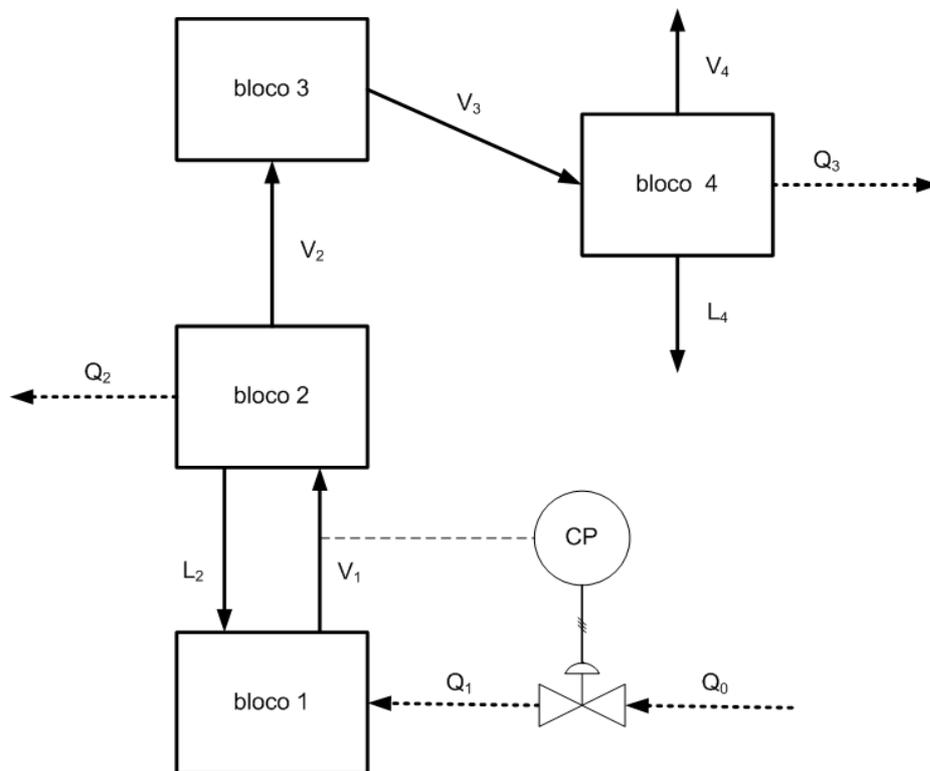


Figura 3.2: Representação em diagrama de blocos do modelo com balanço de energia no bloco 1 desenvolvido para a destilação ASTM D-86 (L: líquido, V: vapor, Q: calor).

3.2 Modelo com Balanço de Energia no Bloco 1

3.2.1 Modelagem do Bloco 1

A primeira equação do modelo é a de balanço molar:

$$\frac{dM_i}{dt} = L_2 \cdot x_{2i} - V_1 \cdot y_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.1)$$

onde M_i é quantidade total de mols do componente i , L_2 é a vazão molar do líquido que sai do bloco 2 retornando para o bloco 1, x_{2i} é a fração molar da corrente de líquido que sai do bloco 2 do componente i , V_1 é a vazão molar da corrente de vapor que sai do bloco 1, y_{1i} é a fração molar da corrente de vapor que sai do bloco 1 do componente i , t é o tempo e n é o número de componentes.

Devido ao pequeno volume do balão de fundo e às condições de ebulição, pode-se negligenciar a dinâmica da pequena quantidade de vapor formado dentro do balão de fundo. Em outras palavras, não está sendo considerada a dinâmica do inventário de vapor que completa o volume do balão.

A Equação 3.2 é utilizada para relacionar o inventário contido no balão com a sua composição:

$$M_i = N \cdot x_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.2)$$

onde N é quantidade total de mols do líquido contido no balão em qualquer tempo e x_i é a composição molar do líquido no balão de fundo.

Para completar o balanço de massa no bloco 1, são apresentadas as equações do somatório das frações molares do líquido contido no balão de fundo e da corrente de vapor que sai do bloco 1.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (3.3)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{1i} = 1 \quad (3.4)$$

A Equação 3.5 da modelagem mostra o balanço de energia, conforme elaborado por Smith et al. (2000):

$$\frac{dE_1}{dt} = L_2 \cdot h_2^L - V_1 \cdot h_1^V + Q_1 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.5)$$

onde E_1 é a energia interna do líquido contido no balão, h_2^L é a entalpia do líquido que retorna ao balão, representado pela corrente L_2 , h_1^V é a entalpia do vapor que deixa o balão, representado pela corrente V_1 , e Q_1 é a taxa de calor de aquecimento do balão.

Finalizando o balanço de energia, a Equação 3.6 apresenta a energia interna contida no líquido do balão (SMITH et al., 2000):

$$E_1 = N \cdot (h_1^L - P_L \cdot v_L) \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.6)$$

onde h_1^L é a entalpia da mistura líquida contido no balão, P_L é a pressão que o líquido exerce sobre o meio e v_L é o volume molar do líquido.

O equilíbrio químico é representado pela Equação 3.7 (SMITH et al., 2000):

$$\phi_{1i}^L \cdot x_i = \phi_{1i}^V \cdot y_{1i} \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.7)$$

onde ϕ_{1i}^L é o coeficiente de fugacidade do componente i no líquido e ϕ_{1i}^V o coeficiente de fugacidade do componente i no vapor em equilíbrio termodinâmico com o líquido.

O equilíbrio mecânico entre as correntes de líquido e vapor deve ser mantido (Equação 3.8), bem como o equilíbrio térmico (Equação 3.9).

$$P^{V_1} = P_L \quad (3.8)$$

$$T^{V_1} = T_L \quad (3.9)$$

onde T^{V_1} é a temperatura da corrente de vapor que sai do bloco 1, T_L é a temperatura do líquido no frasco e P^{V_1} é a pressão da corrente de vapor que sai do bloco 1.

O volume do líquido remanescente no frasco é determinado através da Equação 3.10.

$$Vol_L = N \cdot v_L^0 \quad (3.10)$$

onde Vol_L é o volume de líquido remanescente no balão e v_L^0 é o volume molar da mistura líquida na temperatura de referência.

Finalizando o modelo do bloco 1 e definindo a fração volumétrica de destilado tem-se:

$$\Phi = \frac{N^0 \cdot v_L^{0,T_{ref}} - N^t \cdot v_L^{t,T_{ref}}}{N^0 \cdot v_L^{0,T_{ref}}} \quad (3.11)$$

onde $v_L^{0,T_{ref}}$ e $v_L^{t,T_{ref}}$ são os volumes molares do líquido de fundo com a composição inicial e a atual, respectivamente, calculados em uma temperatura de referência, N^0 é o número total de mols iniciais no balão e N^t é no número de mols no balão em um tempo qualquer.

As condições iniciais para as equações diferenciais 3.1 e 3.5 são:

$$T^{V_1}(0) = T_0^{V_1} \quad (3.12)$$

$$N_1(0) = N_{1,0} \quad (3.13)$$

$$x_i(0) = x_{i,0} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.14)$$

Na prática, $T_0^{V_1}$ é a temperatura de ponto de bolha quando a pressão está logo acima da pressão ambiente e $x_{i,0}$ é a composição inicial da mistura no balão.

Segundo as normas do ensaio, a taxa de calor Q_1 deve ser controlada durante o experimento de modo a manter a vazão de líquido destilado entre 4,0 e 5,0 mL/min. A razão desta aproximação é manter o equilíbrio líquido-vapor o mais

próximo possível do sistema real (ECKERT; VANĚK, 2008). Para este fim, é acoplado ao bloco 1 um controlador para manipular Q_1 mantendo a P^{V_1} um pouco acima da pressão ambiente, a fim de que a vazão de líquido destilado permaneça constante. O controlador utilizado foi um PI (SEBORG, 2003), conforme mostra a Equação 3.15.

$$p(t) - \bar{p} = K_C \left\{ [y_{sp} - y(t)] + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t [y_{sp} - y(t)] \cdot dt \right\} \quad (3.15)$$

onde $p(t)$ é a ação do controlador, \bar{p} é o *bias*, K_C o ganho do controlador, y_{sp} é o *set point*, $y(t)$ é o valor medido da variável controlada e τ_I é a constante de tempo integral.

3.2.2 Modelagem do Bloco 2

Para o modelo do bloco 2, considerou-se que a dinâmica nesta seção do equipamento pode ser desprezada. Assim, um modelo estacionário considerando um estágio de equilíbrio e troca de calor com o meio externo foi construído.

O balanço global de massa é definido como:

$$V_1 = L_2 - V_2 \quad (3.16)$$

onde V_2 é a vazão molar da corrente de vapor que sai do bloco 2.

De forma análoga ao balanço global, pode-se definir o balanço molar por componente conforme a Equação 3.17.

$$V_1 \cdot y_{1i} = L_2 \cdot x_{2i} - V_2 \cdot y_{2i} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.17)$$

Complementando os balanços de massa, escreveu-se o somatório das frações molares da fase líquida (y_{2i}) e das frações molares da fase vapor em equilíbrio.

$$\sum_{i=1}^n y_{2i} = 1 \quad (3.18)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{2i} = 1 \quad (3.19)$$

O balanço de energia tem como definição a Equação 3.20:

$$V_1 \cdot h_1^V = L_2 \cdot h_2^L + V_2 \cdot h_2^V + Q_2 \quad (3.20)$$

onde h_2^L é a entalpia do líquido da corrente L_2 , h_2^V é a entalpia do vapor da corrente V_2 e Q_2 a taxa de calor trocado com o ambiente por convecção natural.

O balanço de energia (Equação 3.20) deve ser escrito de maneira alternativa com a Equação 3.21, para evitar erros no balanço que geram composições negativas quando não se tem escoamento ou quando as vazões forem muito baixas.

$$T^{V_2} = T^{V_1} \quad (3.21)$$

A taxa de calor trocado com o ambiente (Q_2) pode ser estimada através da Equação 3.22 (BIRD et al., 1960):

$$Q_2 = \bar{h} \cdot A \cdot (T^{V_2} - T_{amb}) \quad (3.22)$$

onde \bar{h} é o coeficiente de troca térmica por convecção, A é a área de troca térmica ou a área lateral do tubo, T^{V_2} é a temperatura da corrente de vapor V_2 e T_{amb} é a temperatura do ambiente.

O coeficiente de troca térmica por convecção (\bar{h}) no tubo é estimado pela Equação 3.23 (BIRD et al., 1960).

$$\bar{h} = \frac{Nu_L \cdot k}{L} \quad (3.23)$$

onde Nu_L é o número de Nusselt, L é a altura do tubo que está situado acima do balão de fundo e k é a condutividade térmica do ar. Para esta estimativa, foram utilizadas as mesmas equações usadas por Greenfield et al. (1998), apresentadas no Apêndice B.

O equilíbrio químico entre as fases é representado pela Equação 3.24 (SMITH et al., 2000):

$$\phi_{2i}^L \cdot x_{2i} = \phi_{2i}^V \cdot y_{2i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.24)$$

onde ϕ_{2i}^L é o coeficiente de fugacidade do componente i no líquido e ϕ_{2i}^V o coeficiente de fugacidade do componente i no vapor em equilíbrio termodinâmico com o líquido.

O equilíbrio mecânico entre as correntes de líquido e vapor deve ser mantido (Equação 3.25), bem como o equilíbrio térmico (Equação 3.26).

$$P^{V_2} = P^{L_2} \quad (3.25)$$

$$T^{V_2} = T^{L_2} \quad (3.26)$$

onde P^{V_2} e P^{L_2} são as pressões do líquido e do vapor que sai do bloco 2 e T^{L_2} é a temperatura da corrente de líquido L_2 que sai do bloco 2.

3.2.3 Modelagem do Bloco 3

O modelo do bloco 3 assume que o acúmulo de massa nesta seção do equipamento pode ser desprezado, assim como a mistura com o ar que ocupa o equipamento no tempo inicial, por ser muito pequena. Porém, a dinâmica do termômetro deve ser considerada na modelagem. Esta aproximação é satisfatória, pois este ar teria pouca ou nenhuma influência na temperatura característica, visto que o volume ocupado é muito pequeno e, conseqüentemente, esta quantidade de matéria carrega pouca energia interna, não influenciando significativamente na

temperatura característica, conforme apresentado por Greenfield et al. (1998) e também por Eckert e Vaněk (2008).

No modelo, considerou-se que não há condensação neste bloco. Sendo assim, todo o vapor que chega ao bloco o deixa com a mesma composição:

$$y_{3i} = y_{2i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.27)$$

onde y_{3i} é a fração molar do componente i da corrente V_3 que sai do bloco 3.

Conseqüentemente, o balanço de massa global fica como:

$$V_2 = V_3 \quad (3.28)$$

A Equação 3.29 é utilizada para saber o inventário de vapor contido no na torre de destilação:

$$M_i = N \cdot y_{3i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.29)$$

onde N é quantidade total de mols do vapor contido no equipamento de destilação.

O balanço de energia no bloco 3 pode ser escrito como:

$$\frac{dE_3}{dt} = V_2 \cdot h_{2i} - V_3 \cdot h_{3i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.30)$$

onde E_3 é a energia interna contida na seção correspondente ao bloco 3 e h_{3i} é a entalpia do componente i da corrente V_3 que sai do bloco 3.

Finalizando o balanço de energia, a Equação 3.31 apresenta a energia interna contida no vapor e no equipamento de destilação (SMITH et al., 2000):

$$E_3 = N \cdot h_3^V + m_{cyl} \cdot C_{P,cyl} \cdot (T_3 - T_{ref}) \quad (3.31)$$

onde m_{cyl} e $C_{P,cyl}$ são, respectivamente, a massa e a capacidade térmica do material que forma a parte superior do equipamento de destilação, h_3^V é entalpia molar da mistura no bloco 3 e T_3 é a temperatura característica.

Foram desconsideradas as perdas de energia devido ao escoamento, porque é suposto que as velocidades de escoamento sejam muito pequenas. O equilíbrio mecânico pode ser escrito conforme a Equação 3.32.

$$P^{V_2} = P^{V_3} \quad (3.32)$$

onde P^{V_2} e P^{V_3} são, respectivamente, a pressão da corrente que chega no bloco 3 e a pressão da corrente que sai do bloco 3.

A restrição volumétrica da seção pode ser escrita como:

$$V_{cyl} = N \cdot v_V \quad (3.33)$$

onde V_{cyl} é o volume do cilindro e v_V é o volume molar do vapor.

Com esta modelagem, é necessária apenas uma condição inicial para a Equação diferencial 3.30:

$$T_3(0) = T_{3,0} \quad (3.34)$$

onde $T_{3,0}$ é a temperatura ambiente, também representada por T_{amb} .

3.2.4 Modelagem do bloco 4

No experimento real, o volume de destilado é lido pelo nível indicado no acumulador. Entretanto, a modelagem deste bloco não é considerada por Greenfield et al. (1998) e Eckert e Vaněk (2008); de fato, a modelagem do bloco 4 pode ser omitida sem nenhum prejuízo ao objetivo, uma vez que a Equação 3.11 já é uma boa aproximação da fração de líquido destilado, quando consideramos o inventário

de vapor dentro do equipamento desprezível quando comparado com o volume total de amostra utilizada no experimento.

3.2.5 Validação do Modelo

Para testar a validade do seu modelo, Greenfield et al. (1998) utilizaram seis misturas de combustíveis sintéticos, cujas curvas de destilação experimental estão reproduzidas na Tabela 3.1 e as composições molares na Tabela 3.2. Neste capítulo, são apresentados os resultados da simulação da destilação ASTM D-86 destas mesmas misturas, comparados com os dados experimentais retirados do artigo de Greenfield et al. (1998).

Tabela 3.1: Dados experimentais da destilação ASTM D-86 (GREENFIELD et al., 1998).

Temperaturas de ebulição (K)	<i>Synfuel</i>	<i>Synfuel + EtOH</i>	<i>Synfuel + MTBE</i>	<i>Reddy SYNGAS</i>	<i>Indolene</i>	<i>Hesitation Fuel</i>
PIE	306	296	310	310	302	305
5%	324	322	330	316	319	320
10%	333	327	335	319	329	332
20%	343	333	343	323	344	350
30%	354	338	350	326	360	367
40%	363	342	358	333	372	378
50%	370	365	366	344	379	385
60%	375	372	373	363	384	394
70%	381	378	380	377	390	406
80%	391	389	391	383	401	432
90%	412	410	413	394	432	447
95%	428	427	431	420	441	455
PFE	458	460	462	455	468	471

Conforme apresentado anteriormente, modificações no modelo de Greenfield a fim de melhorar o seu uso foram realizadas por Eckert e Vaněk (2008). Esta alteração proposta por Eckert e Vaněk (2008) serviu para contornar o problema de índice diferencial elevado. A curva resultante da simulação foi comparada com os dados experimentais de três misturas sintéticas de hidrocarbonetos leves: *Synfuel*, *Indolene* e *Hesitation fuel*. As composições destas misturas são apresentadas a seguir neste capítulo. Os resultados obtidos com o modelo foram satisfatórios.

Anteriormente neste mesmo capítulo, foram propostas algumas modificações diferentes das modificações propostas por Eckert e Vaněk (2008) para contornar o problema de índice elevado, e também, para evitar que seja necessário utilizar a aproximação utilizada por Eckert e Vaněk (2008). A principal alteração foi a inserção do controlador PI para controlar a pressão do sistema mantendo o aquecimento suficiente para que a mistura permaneça com a pressão logo acima da pressão ambiente, conseqüentemente, a temperatura do líquido no balão estará na temperatura de ponto de bolha, assim reduzindo o índice algébrico diferencial elevado. Outra alteração no modelo apresentado neste trabalho em relação ao modelo proposto por Eckert e Vaněk (2008) é que o cálculo do balanço de energia é realizado sem aproximações o que pode levar os resultados para mais próximos dos dados reais.

Tabela 3.2: Composição molar para vários combustíveis sintéticos (adaptado de GREENFIELD et al., 1998).

Composição (% molar)	<i>Synfuel</i>	<i>Synfuel + EtOH</i>	<i>Synfuel + MTBE</i>	<i>Reddy SYNGAS</i>	<i>Indolene</i>	<i>Hesitation Fuel</i>
Etanol		19,22				
n-butano					7,57	4,51
ciclopentano				6,16		
isopentano	22,11	17,86	18,64	23,95	17,29	17,70
n-pentano				23,95		
ciclohexano	26,97	21,77	22,74		21,10	21,59
1-hexeno				5,13		
metil terc-butil éter			15,70			
Tolueno	17,64	14,24	14,87	16,88	18,57	14,11
etilbenzeno	11,22	9,06	9,46		12,92	10,39
2,2,4-trimetilpentano	15,67	12,65	13,21	15,13	12,26	12,54
n-octano				3,78		
1,2,3-trimetilbenzeno				5,03		
Naftaleno	0,79	0,69	0,67		2,33	4,14
n-decano	5,59	4,51	4,71		7,98	15,02

O modelo apresentado neste trabalho, por sua vez, foi escrito usando a linguagem do simulador EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). O software VRTherm (VRTech, 2008) foi utilizado como *plugin* do EMSO para calcular as propriedades físicas e termodinâmicas das misturas envolvidas, tanto na fase líquida como na

fase vapor. As propriedades físicas dos componentes reais e da mistura que foram necessárias para resolução do modelo desenvolvido são listadas a seguir: entalpias, volumes molares, coeficientes de fugacidade e massa molar.

Os parâmetros utilizados na simulação podem ser encontrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na simulação do modelo da destilação ASTM D-86 (GREENFIELD et al., 1998).

Símbolo	Propriedade	Unidade	Valor
Vol_L	Volume inicial de líquido	ml	100
P_{amb}	Pressão atmosférica	atm	1,0
T_{amb}	Temperatura ambiente	K	298
D_{out}	Diâmetro externo da coluna	m	0,025
L	Altura da coluna	m	0,13
$m \cdot C_{P_{cyl}}$	Capacidade calorífica	J/K	4,2
V_{cyl}	Volume da coluna	ml	85
V_3	Taxa de acumulação de líquido destilado	ml/min	4,5

Foram observadas dificuldades de inicialização e de convergência apresentados pelo modelo quando utilizado taxa de líquido destilado especificada com valor constante, apresentado na Tabela 3.3. Para contornar este problema, para pequenos valores de líquido destilado, a taxa de vapor que sai do bloco 1 (V_1) é especificada com o valor constante de 4,5 ml/min em vez da taxa de acumulação de líquido destilado. Esta alteração eliminou as dificuldades de inicialização e convergência apresentadas pelo modelo.

Os ajustes do controlador PI que regula a taxa de aquecimento, para cada combustível sintético, foram obtidos através de ajuste manual. Os valores das constantes do controlador PI são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Ajustes do controlador PI que regula a taxa de aquecimento para cada combustível sintético.

Combustível	K_C	τ_I (s)	bias	set-point (atm)
<i>Synfuel</i>	10	1	0	1,0
<i>Synfuel + EtOH[#]</i>	10	1 e 0,5	0	1,0
<i>Synfuel + MTBE</i>	10	0,1	0	1,0
<i>Reddy SYNGAS</i>	10	0,1	0	1,0
<i>Indolene</i>	10	0,5	0	1,0
<i>Hesitation Fuel</i>	10	0,5	0	1,0

utilizado valor igual a 1 para o modelo simulado com pacote termodinâmico Líquido Ideal/Gás Ideal e 0,5 com pacote termodinâmico Líquido UNIFAC/Gás Peng Robinson.

Para prever as propriedades das fases de líquido e vapor, foram utilizados diferentes pacotes termodinâmicos, conforme a Tabela 3.5. O equacionamento completo destes pacotes pode ser conferido em VRTherm (2008).

A escolha do método termodinâmico apropriado para o cálculo das propriedades termodinâmicas individuais e da mistura é muitas vezes uma etapa chave que determina a acuracidade dos resultados da simulação, por isso na escolha do pacote apropriado deve ser levando em conta os tipos de espécies químicas envolvidas, as condições de pressão e temperatura e o tipo de transformação que ocorre no determinado processo. Levando isto em conta, foi escolhida a equação de Peng-Robinson para o cálculo das propriedades das fases líquidas e gasosas das misturas compostas por hidrocarbonetos apolares e de baixa massa molecular, que tendem apresentar comportamento praticamente ideal. Para a mistura contendo etanol, o modelo não convergiu com este equacionamento, sendo necessário escolher outro equacionamento. Primeiramente, foi simulado com a formulação de líquido ideal e gás ideal para representar o comportamento da mistura, porém após verificar os resultados foram escolhidos os pacotes termodinâmicos UNIFAC para o líquido e Peng-Robinson para o gás, os quais se verificaram mais apropriados para representar o comportamento não ideal da mistura contendo componente polar.

Tabela 3.5: Pacote termodinâmico utilizado nas simulações do modelo da destilação ASTM D-86 para cada combustível sintético.

Combustível	Pacote para o líquido	Pacote para o vapor
<i>Synfuel</i>	Peng-Robinson	Peng-Robinson
<i>Synfuel+EtOH</i>	Líquido Ideal	Gás Ideal
	UNIFAC	Peng-Robinson
<i>Synfuel + MTBE</i>	Peng-Robinson	Peng-Robinson
<i>Reddy SYNGAS</i>	Peng-Robinson	Peng-Robinson
<i>Indolene</i>	Peng-Robinson	Peng-Robinson
<i>Hesitation Fuel</i>	Peng-Robinson	Peng-Robinson

Para a mistura *Synfuel+EtOH*, simulou-se primeiramente com o pacote “Líquido Ideal”, para o qual se verificou que este comportamento para o líquido levava a um afastamento dos dados reais enquanto o etanol ainda estivesse presente no combustível durante a destilação. Isto pode ser explicado pelo fato de que o modelo de líquido ideal não consegue prever o comportamento de não idealidade apresentada pelo líquido decorrente da polaridade apresentada pela molécula de etanol. Utilizando o modelo “UNIFAC”, foi possível prever adequadamente o comportamento diferenciado na curva de destilação ASTM D-86.

Os resultados obtidos pela nova proposta de modelagem para a destilação ASTM D-86 são mostrados pelas Tabelas 3.6 e 3.7 e Figuras 3.3 a 3.15. Através delas, podemos verificar que as considerações feitas para simplificar o modelo não impactaram na sua capacidade de predição.

A Tabela 3.6 apresenta o tempo médio de simulação para cada combustível sintético. Este tempo foi determinado pela média do tempo de 10 simulações com as mesmas condições de tempo de simulação, fator de convergência e o mesmo integrador numérico. Para isso, foi utilizado um computador *notebook* com processador Intel Centrino Duo que possui frequência de processamento de 1.83 GHz com memória RAM de 1,5 GByte na obtenção destes tempos.

Tabela 3.6: Tempo médio de simulação para cada combustível sintético, quando utilizado o modelo com balanço de energia no bloco 1.

Combustível	Tempo Médio (s)
<i>Synfuel</i>	15,0
<i>Synfuel + EtOH[#]</i>	93,1
<i>Synfuel + MTBE</i>	41,0
<i>Reddy SYNGAS</i>	42,8
<i>Indolene</i>	15,6
<i>Hesitation Fuel</i>	23,3

A Tabela 3.7 apresenta o desvio das temperaturas obtidas pela curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais para as principais temperaturas características. Estas temperaturas foram escolhidas, pois são utilizadas para a estimação das propriedades das frações conforme as correlações apresentadas no capítulo 2.

Tabela 3.7: Desvio médio das temperaturas características da curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais obtidos na literatura.

Fração volumétrica de líquido destilado (%)	Desvio da temperatura característica do ensaio da destilação ASTM simulada em relação aos dados experimentais obtido na literatura (GREENFIELD et al., 1998) (%)					
	<i>Synfuel</i>	<i>Synfuel + EtOH</i>	<i>Synfuel + MTBE</i>	<i>Reddy SYNGAS</i>	<i>Indolene</i>	<i>Hesitation Fuel</i>
5	0,22	0,78	2,41	1,50	1,09	0,27
10	0,61	0,40	0,69	0,33	0,83	0,15
20	0,93	0,33	0,53	0,54	0,30	0,13
30	0,03	0,59	1,07	0,20	0,88	1,28
40	0,02	1,38	1,27	0,73	0,93	1,34
50	0,29	1,25	1,10	1,01	0,36	0,35
60	0,50	0,03	0,88	2,17	0,17	0,49
70	0,21	0,37	0,89	2,13	0,56	1,16
80	0,03	0,39	1,22	1,18	0,97	0,91
90	0,31	0,95	1,84	0,73	0,85	0,08
95	0,47	0,86	2,28	3,01	1,01	0,08
Desvio Médio	0,33	0,67	1,29	1,23	0,72	0,57

Conforme apresentado na Tabela 3.7 as predições obtidas utilizando a simulação do ensaio de destilação ASTM D-86 para misturas com composição conhecida geraram resultados com desvios médios variando de 0,33% até 1,29%.

Está descrito no artigo de Greenfield et al. (1998) e reforçado por Eckert e Vaněk (2008) que é necessário considerar a presença do ar no interior da unidade experimental durante os tempos iniciais da destilação. Porém, pelos resultados obtidos, esta afirmação é questionável, visto que no modelo proposto por esse trabalho esta premissa foi ignorada e, mesmo assim, obtiveram-se resultados muito próximos com os dados experimentais, mesmo para os tempos iniciais.

De fato, ao compararmos os resultados obtidos por Eckert e Vaněk (2008) com os do presente trabalho, podemos verificar que o modelo aqui proposto se aproxima melhor aos dados experimentais. Isto pode ser visto mais claramente na região entre 40 e 90% de líquido destilado para o combustível *Synfuel* quando comparado com as figuras apresentadas nos artigos de Greenfield et al. (1998) e de Eckert e Vaněk (2008). A aproximação dos dados experimentais pode ser atribuído ao equacionamento do balanço de energia, que nos trabalhos de Greenfield et al. (1998) e de Eckert e Vaněk (2008) ignora a dependência do calor específico com a temperatura nos blocos 1 e 3, enquanto que, no presente trabalho, isto é levado em conta. Além disso, no trabalho de Eckert e Vaněk, a proposta para lidar com o problema de índice diferencial elevado pode ter contribuído com o distanciamento dos valores simulados com os dados experimentais sendo que esse efeito é mais pronunciado para grandes tempos de integração, e é conhecido como *drift-off* (desvio) da solução (HAIRER; WANNER; 1996).

Em contrapartida, o equacionamento da perda de calor através do corpo do equipamento de destilação por convecção natural proposto por Greenfield et al. apresenta uma boa aproximação da realidade, apesar de que isso possa levar a erros em torno de 20% na estimativa do coeficiente de troca térmica (WELTY et al., 2001).

Em nenhuma das simulações foi possível chegar aos 100% da fração de líquido destilado, uma vez que, ao se chegar perto do final da destilação, o volume

de líquido restante no balão se torna muito reduzido e se superaquece, ocasionando um erro numérico devido ao aumento súbito da temperatura. Entretanto, Riazi (2005) relata que nos experimentos reais geralmente também permanecem resíduos não-distilados, que podem ser explicados pela decomposição térmica de compostos mais pesados expostos ao superaquecimento. Por exemplo, na Figura 3.3 pode-se observar que a temperatura final dos dados simulados é em torno de 5 K inferior a temperatura experimental o que indica que a afirmação anterior é verdadeira.

Deve-se observar que no experimento real a composição não é medida e por isso não podemos comparar com a as curvas composição versus tempo obtido no experimento simulado.

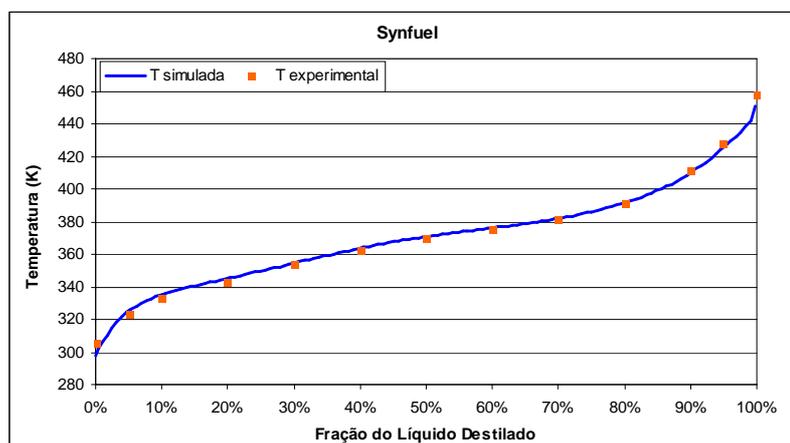


Figura 3.3: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.

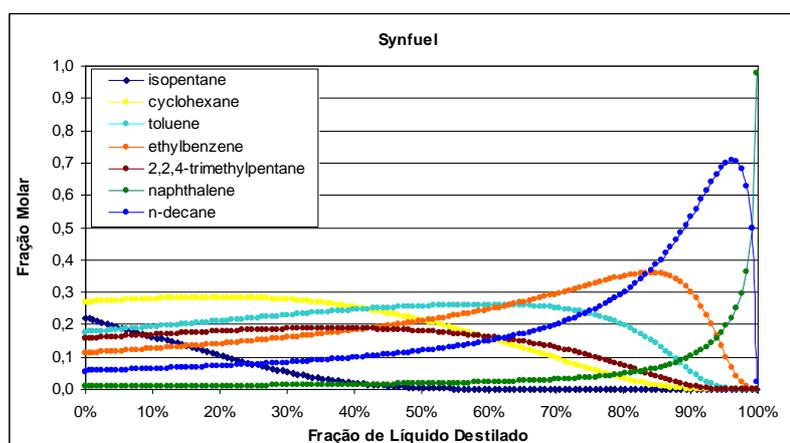


Figura 3.4: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel*.

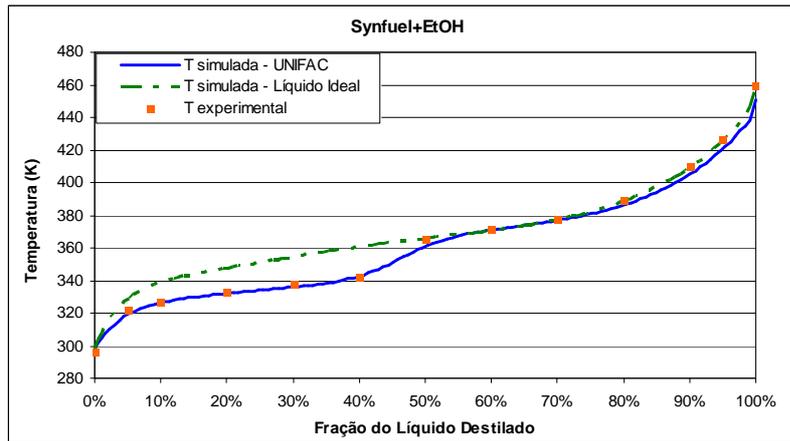


Figura 3.5: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido, a linha tracejada com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal” e os pontos as medidas experimentais.

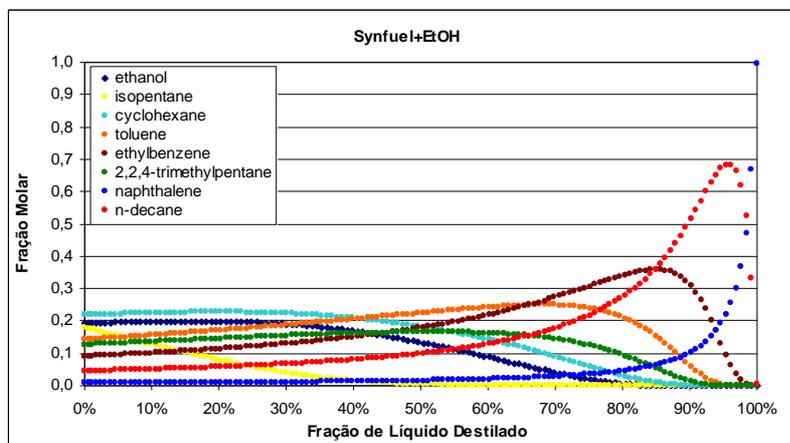


Figura 3.6: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH* com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal”.

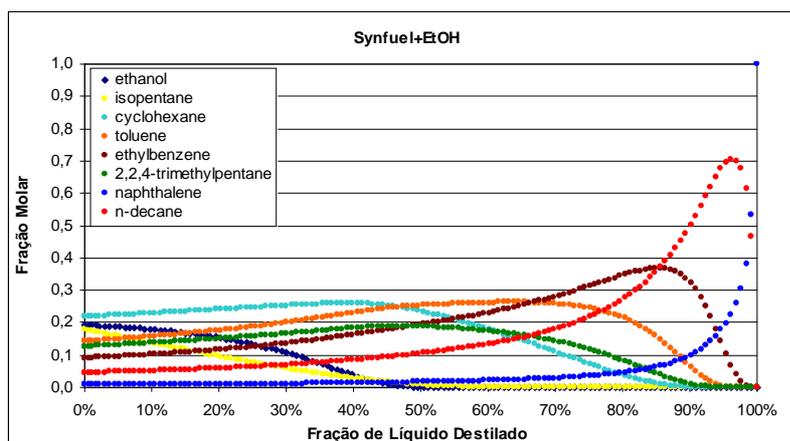


Figura 3.7: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH* com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido.

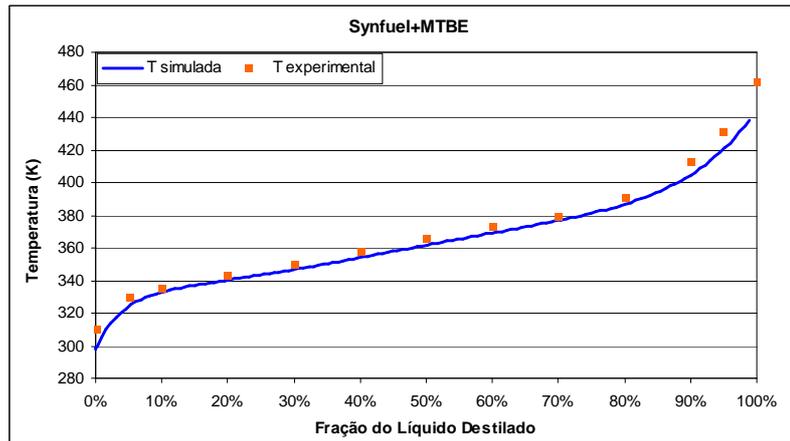


Figura 3.8: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+MTBE*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.

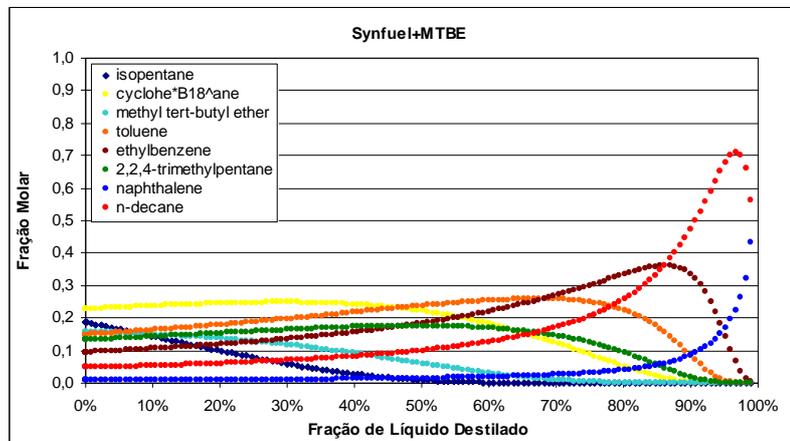


Figura 3.9: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+MTBE*.

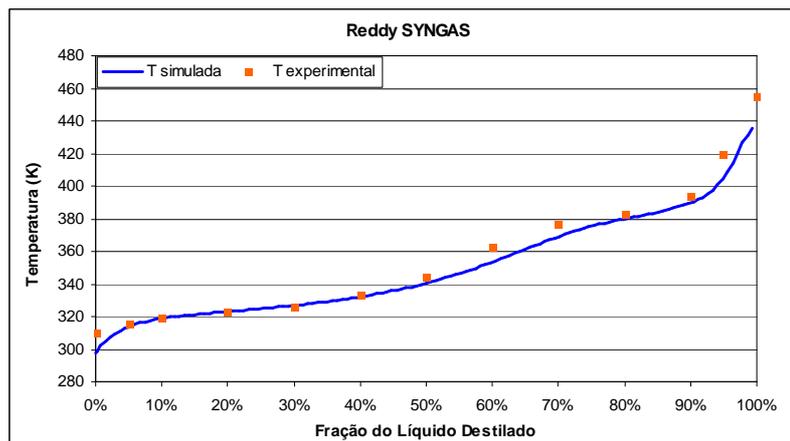


Figura 3.10: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Reddy SYNGAS*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.

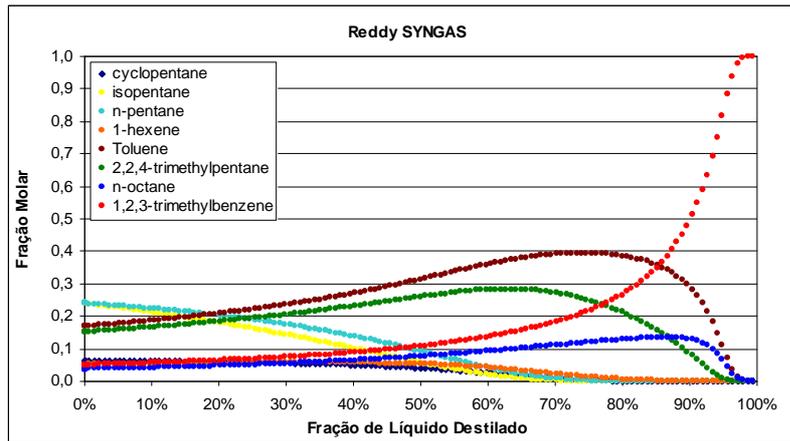


Figura 3.11: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o Reddy SYNGAS.

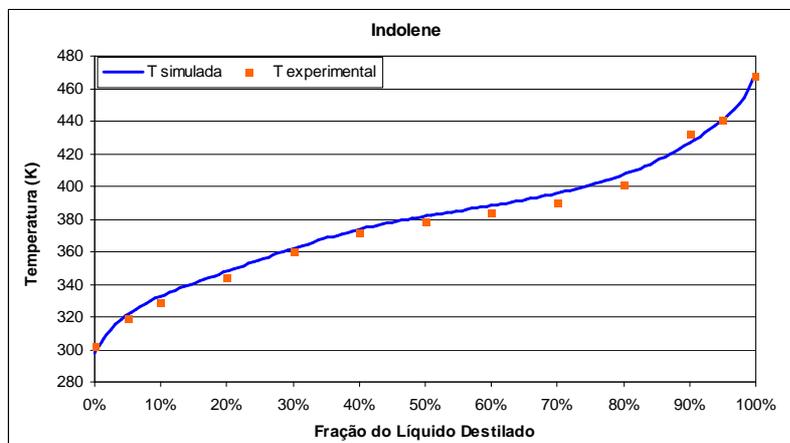


Figura 3.12: Curva da destilação ASTM D-86 para o Indolene. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.

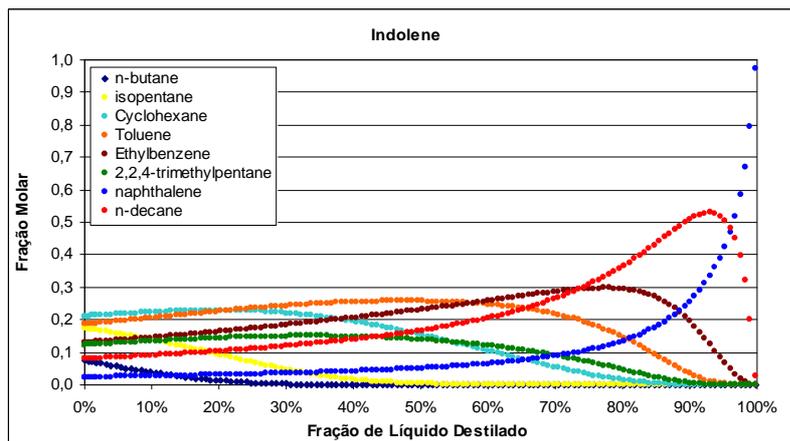


Figura 3.13: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o Indolene.

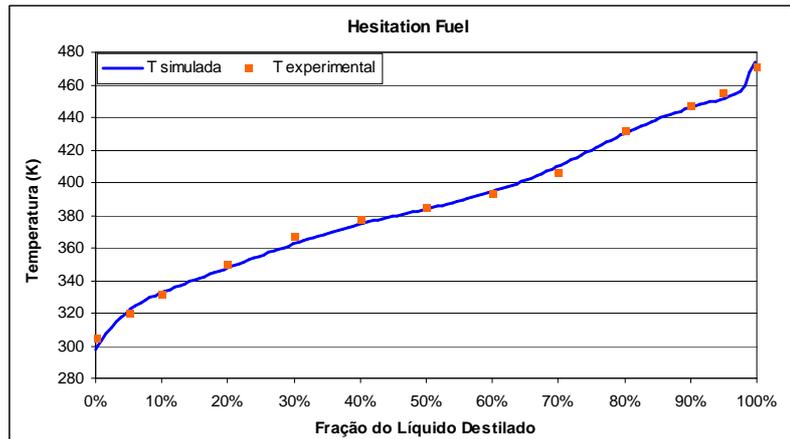


Figura 3.14: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Hesitation Fuel*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais.

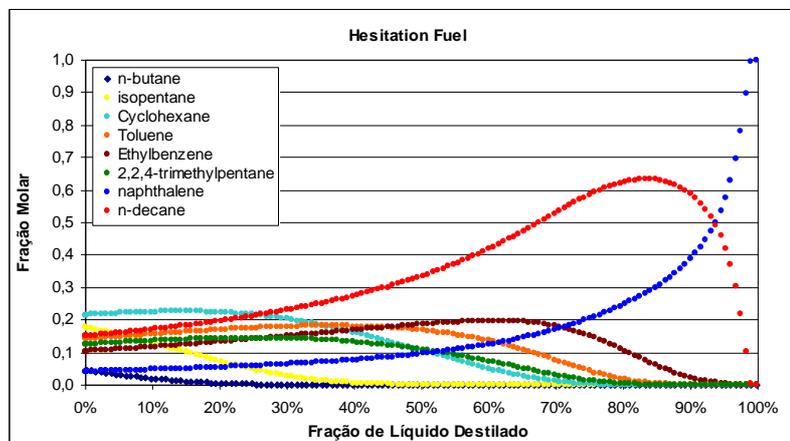


Figura 3.15: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Hesitation Fuel*.

Apesar de quaisquer problemas que o modelo possa apresentar, os resultados pareceram muito adequados.

O código do modelo com balanço de energia no bloco 1 está apresentado no Apêndice C.

3.3 Modelo sem Balanço de Energia no Bloco 1

Apesar do modelo com balanço de energia no bloco 1 apresentar resultados bastante promissores, ainda é necessário melhorá-lo para que o tempo de cálculo diminua e se torne atraente para que seja utilizado na indústria para prever as temperaturas características da destilação ASTM D-86. Então, com essa

necessidade, foram propostas algumas simplificações no modelo. Estas simplificações são apresentadas nos capítulos que segue.

3.3.1 Modelagem do Bloco 1

A primeira equação do modelo é a de balanço molar:

$$\frac{dM_i}{dt} = L_2 \cdot x_{2i} - V_1 \cdot y_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.35)$$

A Equação 3.2 é utilizada para relacionar o inventário contido no balão com a sua composição:

$$M_i = N \cdot x_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.36)$$

Para completar o balanço de massa no bloco 1, é apresentada a equação do somatório das frações molares do líquido contido no balão de fundo.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (3.37)$$

O modelo com balanço de energia no bloco 1, apresentado anteriormente, possui um balanço de energia bastante rigoroso e um controlador PI que manipulava o calor de aquecimento para manter a pressão igual a pressão ambiente mantendo o líquido do destilado sempre na temperatura de ponto de bolha. Este equacionamento pode trazer dificuldades de convergência e exige que o controlador seja ajustado caso a caso o que demanda muito esforço. Considerando que não existe queda de pressão entre o balão (bloco 1) e o ambiente, a temperatura do bloco 1 será sempre a temperatura do ponto de bolha da mistura, o balanço de energia e o controlador PI podem ser ignorados e substituídos, utilizando-se simplesmente:

$$T = T_{bolha}(P, x) \quad (3.38)$$

onde $T_{bolha}(P, x)$ é uma função interna do software VRTherm que retorna a temperatura de ponto de bolha para a pressão (P) e composição (x).

O equilíbrio químico é representado pela Equação 3.39 (SMITH et al., 2000):

$$\phi_i^L \cdot x_i = \phi_i^V \cdot y_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.39)$$

O equilíbrio mecânico entre as correntes de líquido e vapor deve ser mantido (Equação 3.40), bem como o equilíbrio térmico (Equação 3.41).

$$P^{V_1} = P_L \quad (3.40)$$

$$T^{V_1} = T_L \quad (3.41)$$

O volume do líquido remanescente no frasco é determinado através da Equação 3.42.

$$Vol_L = N \cdot v_L^0 \quad (3.42)$$

Finalizando o modelo do bloco 1 e definindo a fração volumétrica de destilado tem-se:

$$\Phi = \frac{N^0 \cdot v_L^{0, T_{ref}} - N^t \cdot v_L^{t, T_{ref}}}{N^0 \cdot v_L^{0, T_{ref}}} \quad (3.43)$$

As condições iniciais para a equação diferencial 3.35 e equação da temperatura de ponto de bolha são:

$$N_1(0) = N_{1,0} \quad (3.44)$$

$$x_i(0) = x_{i,0} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.45)$$

3.3.2 Modelagem do Bloco 2

Para o modelo do bloco 2 serão propostas algumas pequenas mudanças quando comparado com o modelo com balanço de energia no bloco 1. As mesmas considerações feitas para o bloco 2 do modelo com balanço de energia no bloco 1 são consideradas na construção do modelo deste bloco.

O balanço global de massa é definido como (McCABE et al., 2000):

$$V_1 = L_2 - V_2 \quad (3.46)$$

De forma análoga ao balanço global, pode-se definir o balanço molar por componente conforme a Equação 3.47.

$$V_1 \cdot y_{1i} = L_2 \cdot x_{2i} - V_2 \cdot y_{2i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.47)$$

Complementando os balanços de massa, escreveu-se que o somatório das frações molares da fase líquida é igual ao das frações molares da fase vapor em equilíbrio, apresentado pela equação abaixo:

$$\sum_{i=1}^n y_{2i} = \sum_{i=1}^n x_{2i} \quad (3.48)$$

O balanço de energia tem como definição a Equação 3.49:

$$V_1 \cdot h_1^V = L_2 \cdot h_2^L + V_2 \cdot h_2^V + Q_2 \quad (3.49)$$

A taxa de calor trocado com o ambiente pode ser estimada através da Equação 3.50 (BIRD et al., 1960):

$$Q_2 = \bar{h} \cdot A \cdot (T^{V_2} - T_{amb}) \quad (3.50)$$

O coeficiente de troca térmica por convecção no tubo é estimado pela Equação 3.51 (BIRD et al., 1960).

$$\bar{h} = \frac{Nu_L \cdot k}{L} \quad (3.51)$$

Para esta estimativa, foram utilizadas as mesmas equações usadas por Greenfield et al. (1998), mostradas no Apêndice B.

O equilíbrio químico entre as fases é representado pela Equação 3.52 (SMITH et al., 2000):

$$\phi_{2i}^L \cdot x_{2i} = \phi_{2i}^V \cdot y_{2i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.52)$$

O equilíbrio mecânico entre as correntes de líquido e vapor deve ser mantido (Equação 3.53), bem como o equilíbrio térmico (Equação 3.54).

$$P^{V_2} = P^{L_2} \quad (3.53)$$

$$T^{V_2} = T^{L_2} \quad (3.54)$$

3.3.3 Modelagem do Bloco 3

O modelo deste bloco não sofreu alterações quando comparado ao modelo com balanço de energia no bloco 1.

3.3.4 Modelagem do Bloco 4

O modelo deste bloco não sofreu alterações quando comparado ao modelo com balanço de energia no bloco 1.

3.3.5 Validação do Modelo

Para testar a validade do modelo sem balanço de energia no bloco 1 foram utilizadas seis misturas de combustíveis sintéticos, cujas curvas de destilação experimental estão reproduzidas na Tabela 3.1 e as composições molares na Tabela 3.2, e mais duas misturas binárias (BRUNO, 2006; OTT et al., 2008) cujos dados são reproduzidas na Tabela 3.8.

A composição da carga da destilação da mistura binária chamada de 50/50 é de 0,499 de n-decano e 0,501 de n-tetradecano e da mistura chamada 75/25 é de 0,747 de n-decano e 0,253 de n-tetradecano. As pressões dos experimentos foram de 82,46 kPa e 83,82 kPa, respectivamente. A temperatura medida foi a do líquido de carga do balão e não a do termômetro no topo da coluna conforme o padrão do experimento de destilação ASTM D-86 (BRUNO, 2006; OTT et al., 2008).

A Tabela 3.11 apresenta os dados experimentais obtidos na literatura apresentados por Ott et al. (2008) para curvas de destilação em diferentes pressões para a mistura binária 50/50.

Tabela 3.8: Temperaturas do líquido de carga e fração de componente no vapor pela fração do líquido destilado do experimento da destilação ASTM D-86 (dados adaptados de BRUNO, 2006)

Mistura		50/50		75/25		
Fração de líquido destilado (%)	T (K)	x, C10	x, C14	T (K)	x, C10	x, C14
0,025		0,966	0,034	452,05	0,986	0,014
5	465,95			452,85		
10	468,15			453,55		
15	470,85	0,918	0,082	454,65		
20	473,85			455,75	0,969	0,031
25	477,45	0,896	0,104	457,15		
30	481,45			458,45	0,958	0,042
35	486,95	0,875	0,125	460,75		
40	494,35			462,85	0,949	0,05
45	503,15			465,95		
50	509,85	0,416	0,584	469,55	0,929	0,071
55	513,85			475,75		
60	515,95			483,95	0,875	0,125
65	517,15	0,049	0,951	494,75	0,848	0,152
70	517,65			507,95	0,773	0,227
75	517,75	0	1,000	515,05		
80	517,55			517,05	0,173	0,827
85	517,55	0	1,000	452,05		

O modelo termodinâmico utilizado na simulação da mistura binária foi o Peng-Robinson tanto para o líquido quanto para o vapor, o modelo utilizado para os combustíveis sintéticos foi apresentado na Tabela 3.5. Os parâmetros utilizados foram apresentados na Tabela 3.3, exceto a pressão ambiente que já foi citada no parágrafo anterior quando da simulação das misturas binárias.

Os resultados obtidos pela nova proposta de modelagem simplificada para a destilação ASTM D-86 são apresentados pelas Tabelas 3.9 e 3.10 e pelas Figuras 3.16 a 3.33. Através delas, podemos verificar que as considerações feitas para simplificar o modelo não impactaram na sua capacidade de predição e que os resultados apresentados pelo modelo sem balanço de energia no bloco 1 para os combustíveis sintéticos são iguais ou muito semelhantes ao modelo com balanço de energia no bloco 1.

A Tabela 3.9 apresenta o tempo médio de simulação para cada combustível sintético. Este tempo foi determinado pela média do tempo de 10 simulações. Foi utilizado mesmo computador que para o modelo com balanço de energia no bloco 1 para que seja possível comparar os tempos de simulação.

Tabela 3.9: Tempo médio de simulação para cada combustível sintético quando utilizado o modelo sem balanço de energia no bloco 1.

Combustível	Tempo Médio (s)
<i>Synfuel</i>	6,9
<i>Synfuel + EtOH[#]</i>	8,5
<i>Synfuel + MTBE</i>	5,9
<i>Reddy SYNGAS</i>	11,1
<i>Indolene</i>	5,8
<i>Hesitation Fuel</i>	17,5

Comparando as Tabelas 3.6 e 3.9, percebe-se claramente que o modelo sem balanço de energia apresenta menor tempo médio de resolução. Isto pode ser explicado pelo menor número de equação que o simulador precisa resolver e pela retirada do controlador PI.

A Tabela 3.10 apresenta o desvio das temperaturas obtidas pela curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais para as principais temperaturas características, apenas para os combustíveis sintéticos que foram utilizados na validação do modelo com balanço de energia no bloco 1.

Quando os desvios médios obtidos pelos dois modelos e apresentados pelas Tabelas 3.7 e 3.10 são comparados, pode-se observar que não houve modificação na predição do modelo, apesar simplificação realizada no modelo pela retirada do balanço de energia no bloco 1.

O tempo de simulação ficou muito menor e a instabilidade numérica de convergência do modelo com balanço de energia no bloco 1 praticamente não existe mais, que poderia ser causada pelo controlador. Isto possibilitou ainda a comparação com os resultados experimentais apresentados por Bruno (2006) e Ott

et al. (2008), porquê não tinham sido possível com o modelo com balanço de energia no bloco 1.

Tabela 3.10: Desvio médio das temperaturas características da curva ASTM D-86 simulada em relação aos dados experimentais obtidos na literatura.

Fração volumétrica de líquido destilado (%)	Desvio (%)					
	<i>Synfuel</i>	<i>Synfuel + EtOH</i>	<i>Synfuel + MTBE</i>	<i>Reddy SYNGAS</i>	<i>Indolene</i>	<i>Hesitation Fuel</i>
5	0,22	0,78	2,41	1,50	1,09	0,27
10	0,61	0,40	0,69	0,33	0,83	0,15
20	0,93	0,33	0,53	0,54	0,30	0,13
30	0,03	0,59	1,07	0,20	0,88	1,28
40	0,02	1,38	1,27	0,73	0,93	1,34
50	0,29	1,25	1,10	1,01	0,36	0,35
60	0,50	0,03	0,88	2,17	0,17	0,49
70	0,21	0,37	0,89	2,13	0,56	1,16
80	0,03	0,39	1,22	1,18	0,97	0,91
90	0,31	0,95	1,84	0,73	0,85	0,08
95	0,47	0,86	2,28	3,01	1,01	0,08
Desvio Médio	0,33	0,67	1,29	1,23	0,72	0,57

Observa-se, nas Figuras 3.29 e 3.31, que as curvas simuladas para as misturas binárias possuem uma pequena diferença em relação aos pontos experimentais, isto pode ser explicado pelo fato que o modelo está utilizando os parâmetros citados em Greenfield et al. (1998), pois o artigo do Bruno (2006) não apresenta estes valores.

Bruno (2006) apresentou a variação das composições molares dos componentes com a fração de líquido destilado, mostrada nas Figuras 3.30 e 3.32, indicando que o modelo proposto representa satisfatoriamente o experimento. Apesar disso, como as medidas experimentais descritas em Bruno (2006) não são diferenciais, ou seja, era necessário acumular o líquido destilado para fazer a análise cromatográfica. Pode-se sugerir que estas medidas possuem um pequeno desvio da composição instantânea da corrente de vapor destilado (V_3), mesmo assim pode-se verificar uma boa aproximação dos valores experimentais e da representação da tendência da curva.

Tabela 3.11: Temperaturas do líquido destilado para diferentes pressões para a mistura binária 50/50 de n-decano e n-tetradecano (adaptado de OTT et al., 2008).

Pressão (kPa)			
Fração de líquido destilado (%)	101.00	82.73	70,06
5	476,7	476,8	467,8
10	479,0	479,1	469,8
15	481,6	481,7	472,5
20	484,6	484,7	475,5
25	488,5	488,6	479,2
30	492,8	492,9	483,6
35	497,8	497,9	488,4
40	503,7	503,8	493,7
45	510,4	510,5	499,9
50	516,2	516,3	505,8
55	520,9	521,0	510,6
60	523,9	524,0	513,7
65	525,7	525,8	515,7
70	526,7	526,8	516,9
75	527,6	527,7	517,7
80	527,7	527,8	518,2
85	527,7	527,8	518,4
90	527,2	527,3	518,4
95	527,5	527,6	518,3

A Figura 3.33 apresenta a comparação das curvas de destilação em diferentes pressões para a mistura binária 50/50 com os dados experimentais apresentados por Ott et al. (2008). Pode-se visualizar que existe uma diferença dos dados obtidos no experimento com os dados simulados, mas esta diferença é praticamente a mesma para as três curvas de pressão, o que indica uma boa representação da tendência do experimento. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que Ott et al. (2008) não explicitaram no seu artigo os valores das constantes (parâmetros) dos equipamentos que são necessários para a utilização do modelo, e este está utilizando os parâmetros publicados por Greenfield et al. (1998) que devem ser diferentes dos valores do equipamento utilizado no experimento das misturas binárias.

Sugere-se para trabalhos futuros a validação do modelo com dados de variação de composição em relação a fração de líquido destilado com todas as correntes a fim de ajustar o modelo para que represente ainda melhor a realidade.

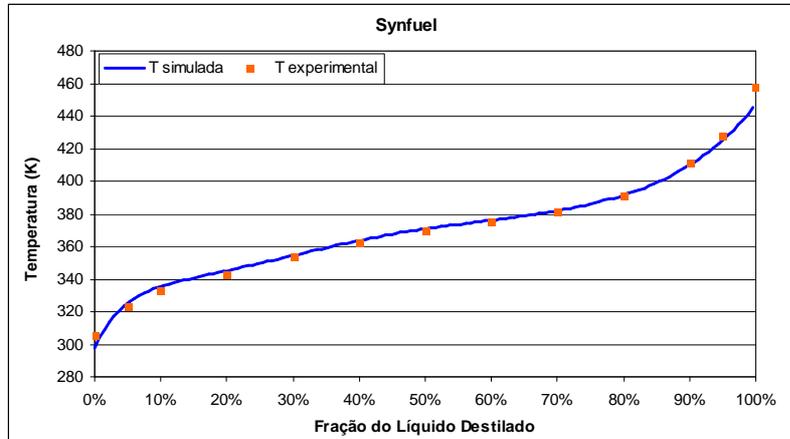


Figura 3.16: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

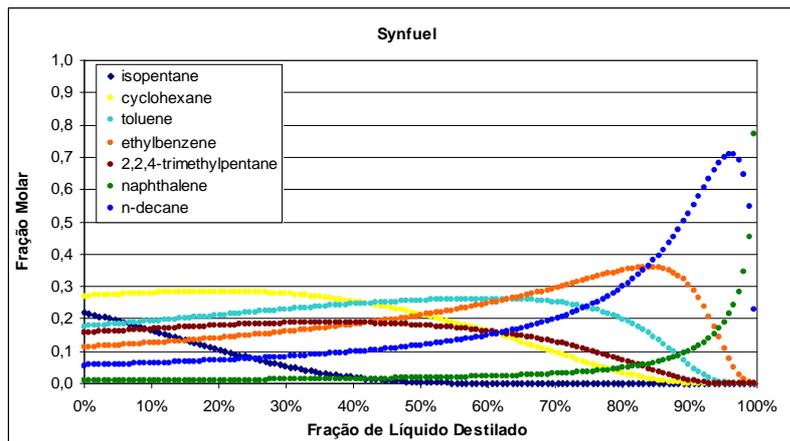


Figura 3.17: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel*.

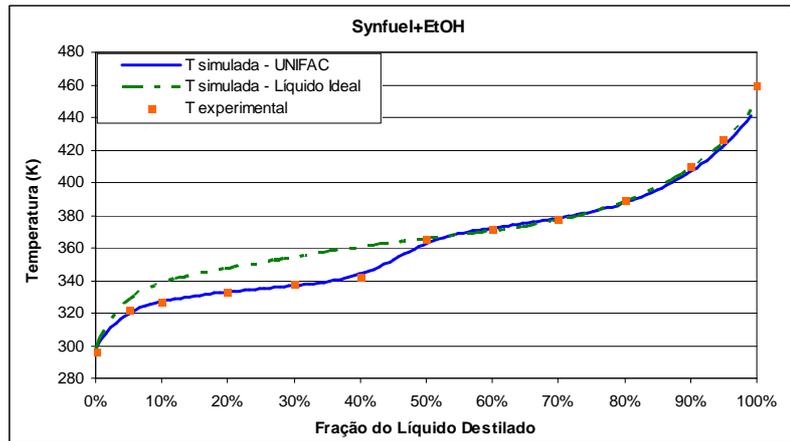


Figura 3.18: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido, a linha tracejada com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal” e os pontos as medidas experimentais da literatura.

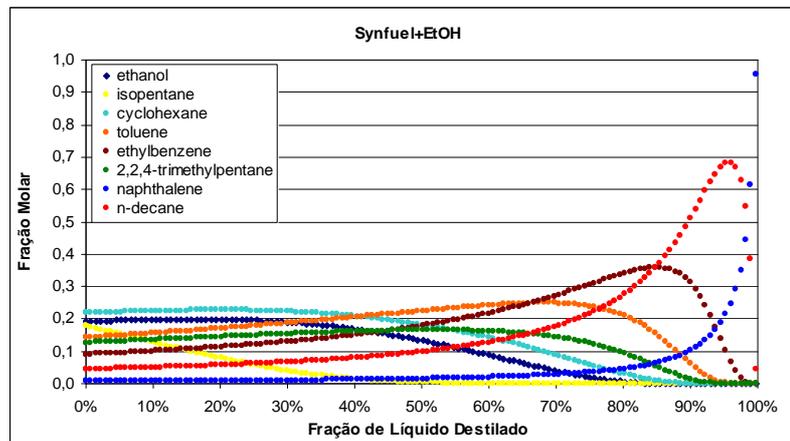


Figura 3.19: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH* com o pacote termodinâmico “Líquido Ideal”.

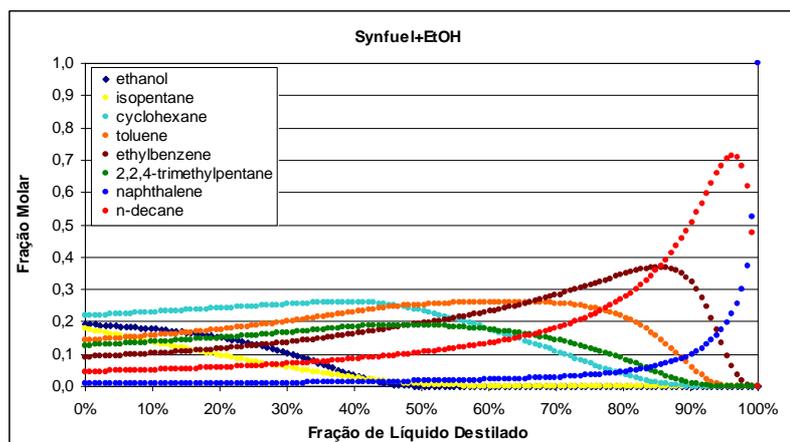


Figura 3.20: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+EtOH* com o pacote termodinâmico “UNIFAC” para o líquido.

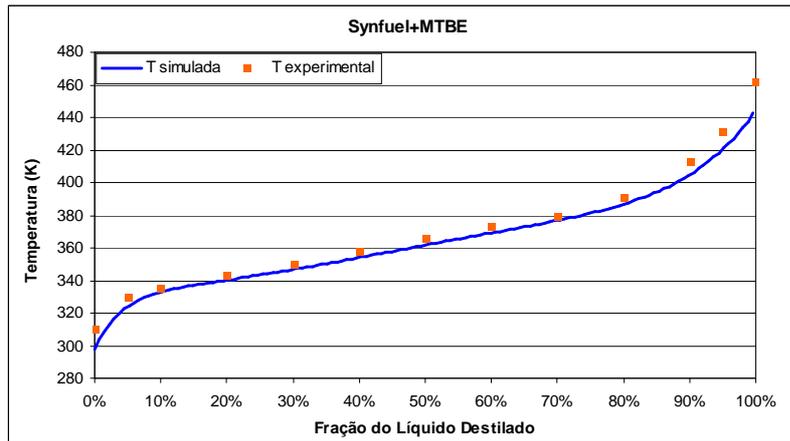


Figura 3.21: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+MTBE*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

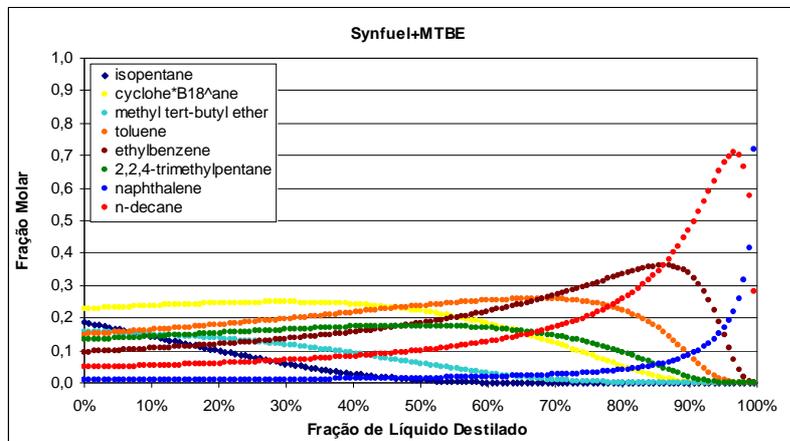


Figura 3.22: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Synfuel+MTBE*.

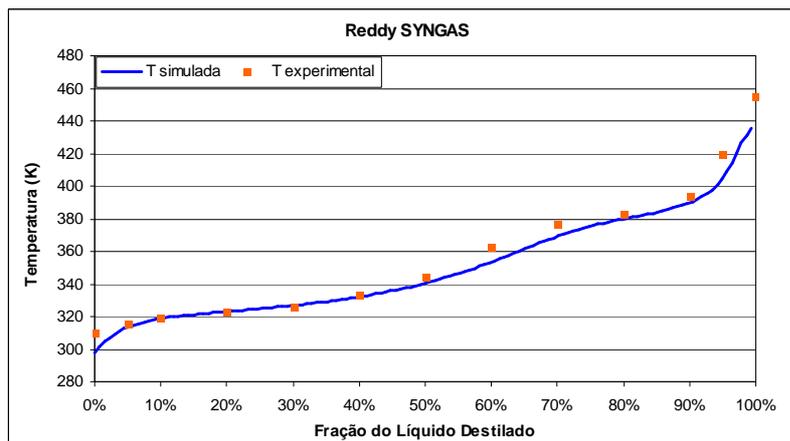


Figura 3.23: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Reddy SYNGAS*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

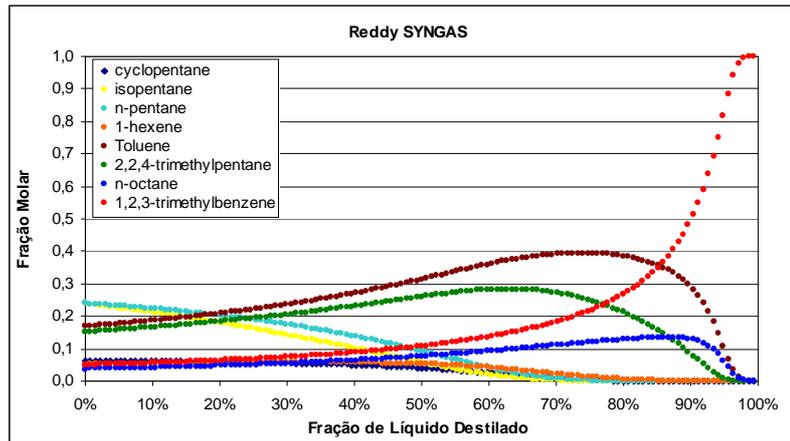


Figura 3.24: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o Reddy SYNGAS.

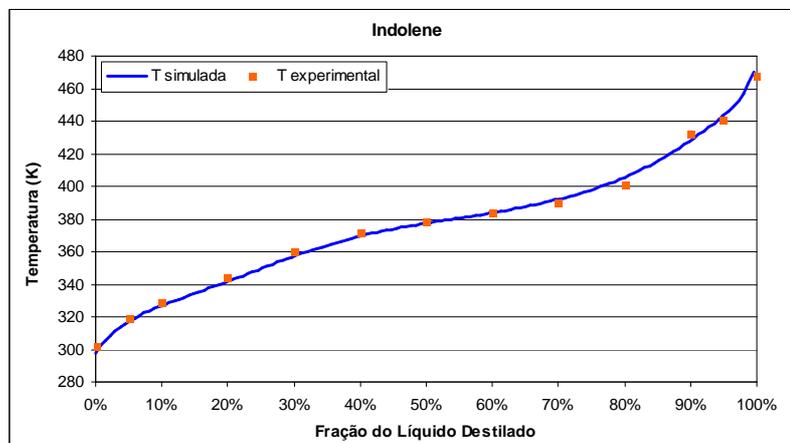


Figura 3.25: Curva da destilação ASTM D-86 para o Indolene. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

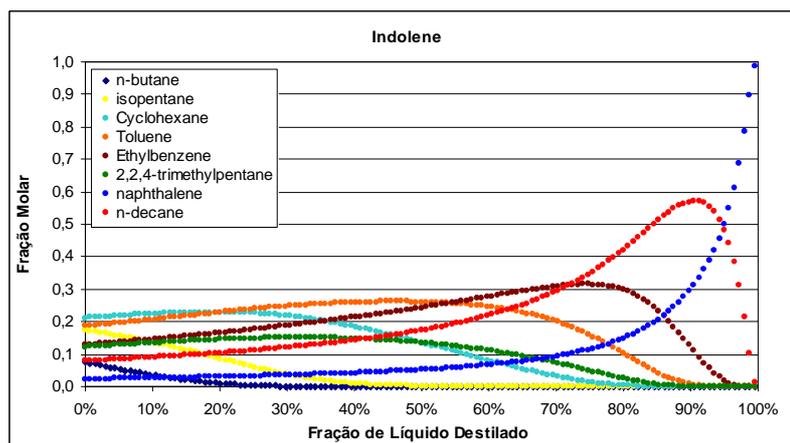


Figura 3.26: Variação de composição do líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o Indolene.

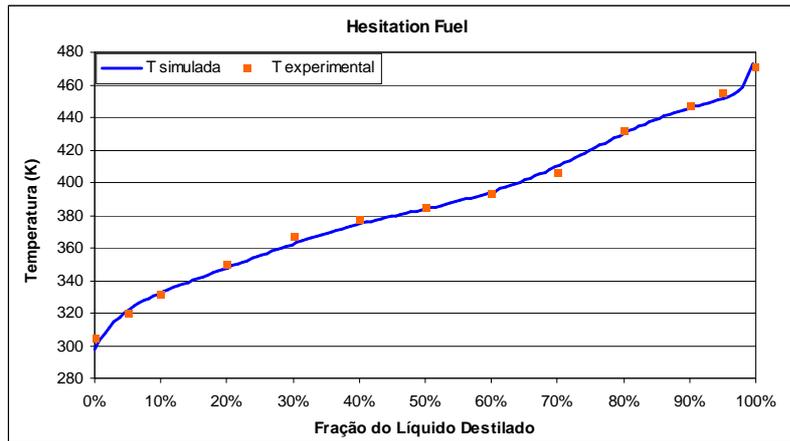


Figura 3.27: Curva da destilação ASTM D-86 para o *Hesitation Fuel*. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

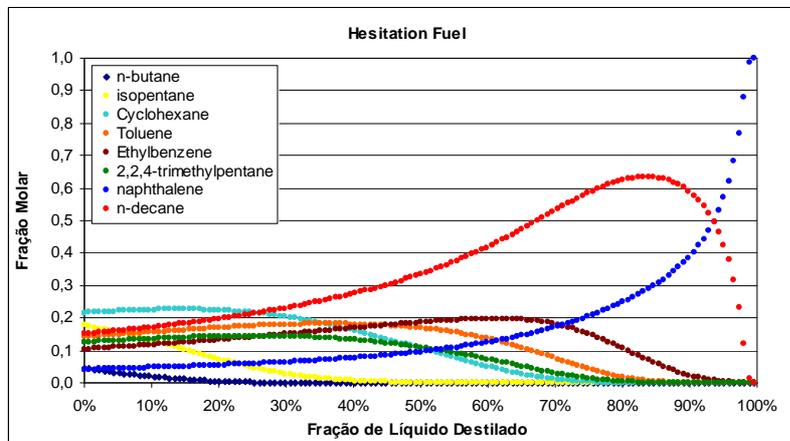


Figura 3.28: Variação de composição líquido de carga durante a destilação ASTM D-86 para o *Hesitation Fuel*.

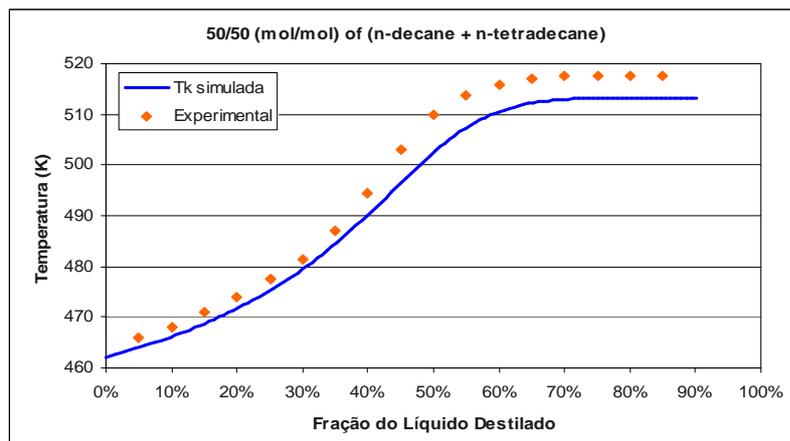


Figura 3.29: Curva da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 50% molar. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

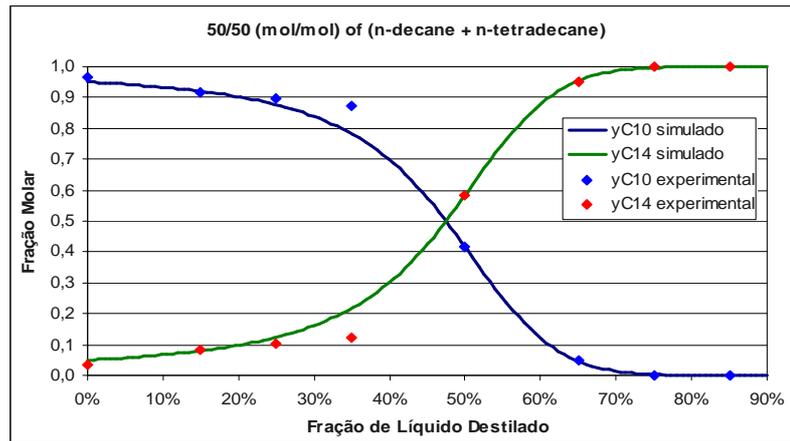


Figura 3.30: Variação de composição da corrente V_3 durante a destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 50% molar. As linhas cheias representam os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

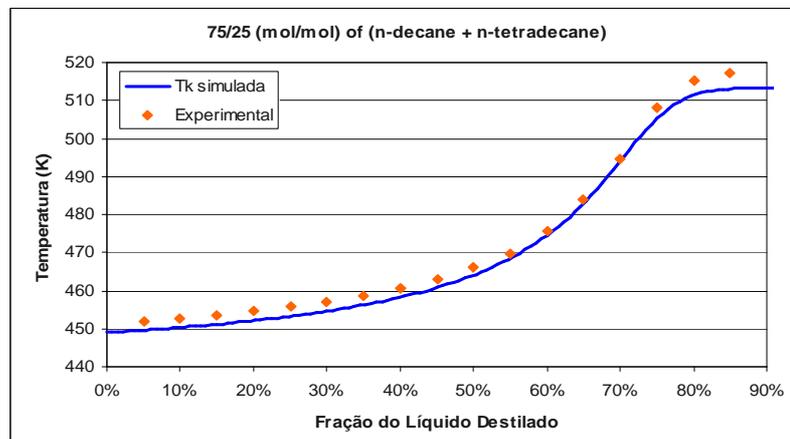


Figura 3.31: Curva da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 75% molar de n-decano. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

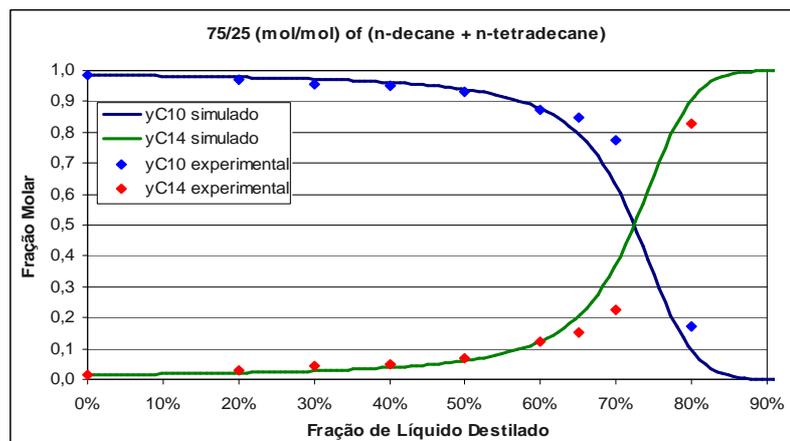


Figura 3.32: Variação de composição da corrente V_3 durante a destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano+n-tetradecano de composição 75% molar de n-decano. As linhas cheias representam os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

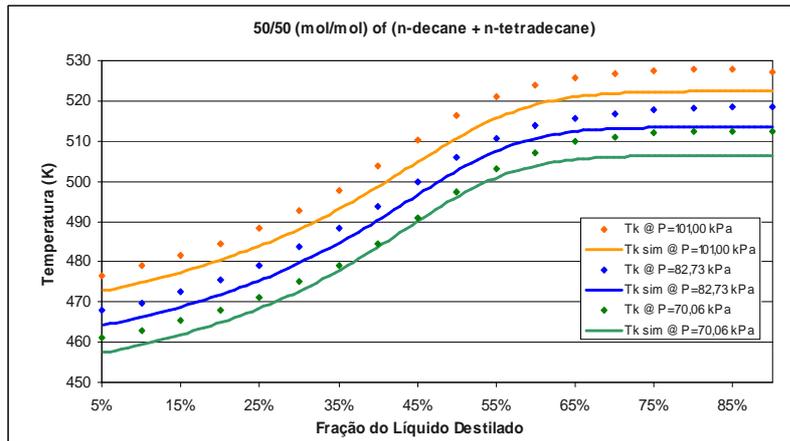


Figura 3.33: Curvas da destilação ASTM D-86 para o a mistura binária n-decano + n-tetradecano de composição 50% em diferentes pressões. A linha cheia representa os dados do modelo simulado e os pontos as medidas experimentais da literatura.

O código do modelo sem balanço de energia no bloco 1 está apresentado no Apêndice D.

Capítulo 4

Método de Seleção de Componentes para a Mistura Substituta

Este capítulo apresenta uma metodologia para determinar a mistura substituta (mistura de componentes reais que apresenta as mesmas características da mistura real cujos componentes são desconhecidos e/ou não podem ser determinados). A metodologia estudada pode ser dividida em duas etapas: a primeira etapa determina os componentes reais que vão compor a mistura; e a segunda etapa calcula a composição desta mistura.

A primeira etapa desta metodologia irá compor a nova metodologia de determinação da mistura substituta que será apresentada no capítulo 5. Esta nova metodologia utilizará o modelo da destilação ASTM D-86 apresentado no capítulo 3.

4.1 Evolução do Algoritmo de Determinação da Mistura Substituta

Os cálculos das propriedades termodinâmicas e físicas de componentes puros e misturas são fundamentais para a modelagem e simulação de processos industriais. No caso de misturas complexas, como o petróleo, que contém centenas ou milhares de componentes parcialmente identificados é necessário a utilização de uma mistura substituta que possui propriedades semelhantes e comportamento similar à mistura original (BA et al., 2003).

Existem algumas formas de caracterizar as misturas complexas, dentre elas podemos citar três metodologias encontradas na literatura: os pseudo-componentes (ASPEN TECHNOLOGY, INC., 2006), as misturas substitutas (BA et al., 2003), termodinâmica contínua (RÄTZSCH; KEHLEN, 1983; VAKILI-NEZHAAD et al., 2001).

A termodinâmica contínua baseia-se em uma função de distribuição contínua, em vez das frações molares dos componentes da mistura complexa, podendo ser aplicado à todas as misturas que contém grande número de espécies químicas semelhantes. Porém, o emprego de conhecimentos matemáticos complexos, e ainda, por não estar disponível nos simuladores comerciais dificulta o seu uso (BRIESEN; MARQUARDT, 2004a).

Usualmente, as misturas complexas são modeladas utilizando pseudo-componentes. O uso deste conceito é bem aceito como aproximação de misturas com muitos componentes em que a composição é praticamente impossível de se determinar. Esta maneira de representação de misturas complexas está disponível em vários simuladores de processo, como ASPEN PLUS (ASPEN TECHNOLOGY, INC., 2006), HYSYS (ASPEN TECHNOLOGY, INC., 2002), PETROX (PETROX, 1996), entre outros.

Por outro lado, até mesmo se estiver disponível alguma informação sobre os componentes presentes na mistura, o número de componentes puros seria muito alto para cálculo da simulação, aumentando muito a quantidade de equações a serem resolvidas no simulador, podendo inclusive apresentar problemas de convergência, indisponibilidade de informações tanto sobre as substâncias puras (propriedades críticas e C_p^{Gl}) quanto dos coeficientes de interação utilizados nos modelos de termodinâmicos.

Ba et al. (2003) introduziram o conceito de mistura substituta utilizando componentes reais. Desde então, estas misturas substitutas, baseadas em componentes reais, têm sido estudadas como alternativa aos pseudo-componentes, pois apresentam várias vantagens. Algumas que podemos citar são: componentes

com propriedades físicas conhecidas e facilidade matemática para uso dos pacotes termodinâmicos convencionais.

A aproximação de frações de petróleo por uma mistura substituta baseada em componentes reais tem sido aplicada em vários estudos de caso, por exemplo, simulação de colunas de separação (ECKERT; VANĚK, 2003; ECKERT; VANĚK, 2005a), misturas de frações de petróleo (ECKERT; VANĚK, 2005b), modelagem e simulação de processo de pirólise (BĚLOHLAV et al., 2005; ECKERT et al., 2007), entre outros.

Outro método com proposta parecida com a aproximação proposta por Ba, Eckert e Vaněk (2003) é o algoritmo MECM (*Molecularly Explicit Characterization Model*) introduzido por Albahri (2005). Este algoritmo complexo está baseado no emprego dos dados experimentais disponíveis e outros determinados a partir de dados experimentais extras da mistura desconhecida. A maior diferença entre os algoritmos é que Albahri (2005) usou um conjunto menor de componentes já previamente definidos. A etapa de determinação da composição através de uma otimização conduz a uma representação melhor da mistura original de composição desconhecida, visto que as propriedades calculadas da mistura substituta são muito próximas das propriedades experimentais reais da mistura original.

Eckert e Vaněk (2003, 2005a, 2005b e 2007) aplicaram a aproximação baseada em misturas substitutas composta por componentes reais a vários tipos de casos diferentes de simulação e obtiveram bons resultados. Mais tarde, Eckert e Vaněk (2009) propuseram modificações para produzir melhorias consideráveis (descritas a seguir) ao procedimento de seleção de componentes, que é a primeira etapa do algoritmo. Esta alteração visa melhorar a escolha de componentes, que selecionava um grande número de componentes, que na segunda parte do algoritmo acabavam ficando com uma fração molar nula. A segunda etapa é a que determina a composição da mistura substituta. Se um componente termina com a sua fração molar na mistura zerada, então não foi selecionado corretamente. O algoritmo melhorado pode ajudar, pelo menos parcialmente, a evitar esta situação.

Outra melhoria proposta por Eckert e Vaněk (2009) para o algoritmo é baseada na incorporação do conhecimento de mistura global ou propriedades da mistura na segunda parte do algoritmo. Tais propriedades geralmente já estão disponíveis, pois são obtidas na caracterização do petróleo e suas frações, assim, se inseridas no algoritmo, podem melhorar a predição da mistura substituta. Algumas destas propriedades são uma curva de destilação (ASTM D-86 ou ASTM D-2892 ou etc), densidades ou massa específica à 15,6°C e 20°C, °API, viscosidade e PNA (fração de carbono Parafínico/Naftênico/Aromático). Ainda podem ser obtidas muitas outras propriedades (ALBAHRI, 2005), normalmente calculadas indiretamente por métodos de estimação, que possuem um alto grau de incertezas. Por conseqüência, não são muito interessantes para serem usadas no algoritmo. As propriedades experimentais podem ser comparadas com os valores estimados na forma de restrições para o problema de otimização, que determina a composição da mistura substituta, tornando a mistura substituta com propriedades mais próximas da mistura original de composição desconhecida.

O algoritmo adotado neste trabalho é uma adaptação da versão mais nova apresentada na literatura (ECKERT; VANĚK, 2009) e é apresentada na seção que segue. O algoritmo foi todo implementado no software Microsoft Excel 2003 SP3.

4.2 Algoritmo de Determinação da Mistura Substituta

Para estabelecer o conjunto de componentes reais que serão os constituintes da mistura substituta, deve-se basear em dados que são resultados experimentais, medidos direta ou indiretamente da mistura complexa original. Geralmente, quanto mais informações for possível reunir para utilizar no algoritmo de predição, mais próximos serão os valores das propriedades da mistura substituta com os valores das propriedades da mistura complexa original. A propriedade básica para ser utilizada no algoritmo é a curva de destilação que traz a dependência da temperatura característica pelo volume destilado ou fração mássica. Preferencialmente, devem-se adicionar outras informações como propriedades globais ou curvas adicionais que descrevem a dependência da densidade, massa molar, °API, viscosidade, entre outras. Genericamente podemos representar estas propriedades como:

$$T_b = T_b(\Phi) \quad (4.1)$$

$$\zeta_k = \zeta_k(\Phi) \quad k = 1, 2, \dots, \Pi \quad (4.2)$$

onde T_b é a temperatura característica, Φ é a fração destilada, e ζ_k representa a k -ésima propriedade de Π propriedades disponíveis.

Este algoritmo está baseado, na verdade, na temperatura característica do ensaio ASTM D-2892 (PEV – Ponto de Ebulição verdadeiro – ou TPB – *True Boiling Point*). Em tal ensaio, T_b é a temperatura de ebulição verdadeira de cada constituinte em função da fração destilada. Caso esteja disponível somente outro tipo de curva de caracterização, por exemplo, a ASTM D86, será necessária convertê-la para a curva PEV através dos métodos empíricos apresentados no capítulo 2, o que implica em assumir um pequeno desvio.

Dados ou curvas adicionais podem ser convertidos utilizando a relação entre a fração destilada e temperatura característica, explicitando a relação da temperatura característica com a propriedade em questão, podendo ser ilustrada pela relação:

$$\zeta_k = \zeta_k(T_b) \quad k = 1, 2, \dots, \Pi \quad (4.3)$$

Esta é a forma mais adequada para a primeira fase do algoritmo. Como uma segunda fonte de dados, relativamente fácil de obter, medidas globais da mistura podem estar disponíveis. As mais comuns são: massa molecular média, a densidade do líquido e viscosidade, e algumas vezes a análise PNA. Segundo Eckert e Vaněk (2009), caso as curvas adicionais estiverem faltando, é possível utilizar, eventualmente, algumas das propriedades de globais da mistura. Isto pode ser, por exemplo, implementado em algum programa de simulação, como no HYSYS (ASPEN TECHNOLOGY, INC., 2002), onde estas curvas são chamadas de "curvas de trabalho". Apesar de se esperar alguma incerteza nos dados gerados, eles fornecem uma base necessária para o estabelecimento da mistura substituta.

O algoritmo utilizado neste trabalho compreende duas etapas sucessivas. A primeira etapa leva a um sistema de componentes selecionados de acordo com suas propriedades, mas não define a sua quantidade na mistura. No entanto, é necessário dispor, para esse fim, de um banco de dados relativamente grande de hidrocarbonetos. O banco de dados utilizado possui mais de 540 compostos divididos em quatro grandes grupos: hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos, naftênicos e olefínicos, com pontos de ebulição variando de 223 K até 721 K na pressão atmosférica. A segunda etapa do algoritmo define a composição da mistura substituta, resolvendo um problema de otimização com algumas restrições, forçando que a solução do problema seja a composição que represente mais intimamente a mistura original através dos componentes puros selecionados na primeira etapa do método.

Para melhor visualizar a distribuição dos componentes reais no banco de dados a Figura 4.1 apresenta a distribuição de massa molecular versus a temperatura de ponto de bolha.

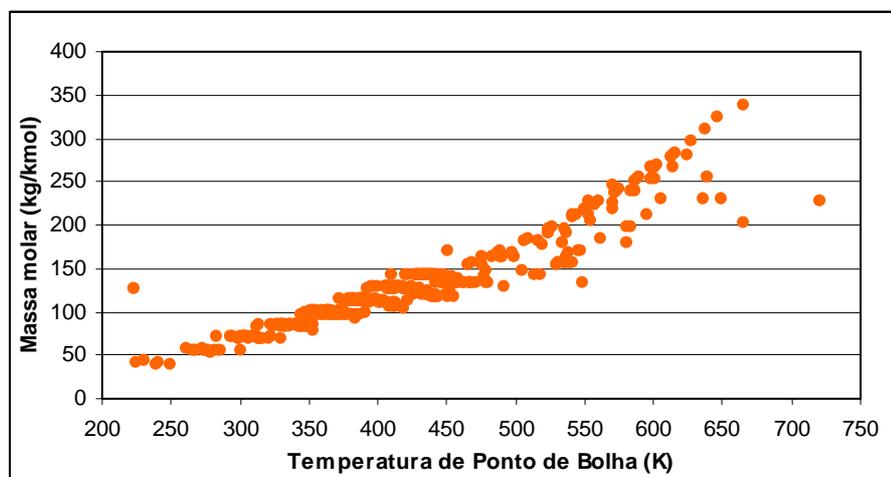


Figura 4.1: Representação gráfica da distribuição da massa molar em relação ao ponto de bolha do componentes reais no banco de dados.

4.2.1 Primeira Etapa: Seleção dos Componentes Reais

A idéia do procedimento é seguir o método tradicional utilizado para definir os pseudo-componentes. É baseado na curva destilação do ensaio ASTM D-2892 ou PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro).

Primeiramente, a curva das temperaturas características do ensaio é ajustada por um polinômio de sexto grau para que se possam interpolar as temperaturas característica em todo o intervalo de fração de líquido destilado. O ajuste de curva se dá através do algoritmo de mínimos quadrados (LAY, 1999). Foi escolhido um polinômio deste grau por representar satisfatoriamente a curva, porém é facultado ao usuário do algoritmo que opte por outro método de interpolação que achar mais adequado. Albahri (2005) utiliza um polinômio de quarto grau para interpolar a curva das temperaturas características pela fração volumétrica destilada.

A representação genérica da curva das temperaturas características em função da fração de líquido destilado está mostrada na Equação 4.4.

$$T_b(\Phi) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \Phi + \beta_2 \cdot \Phi^2 + \beta_3 \cdot \Phi^3 + \beta_4 \cdot \Phi^4 + \beta_5 \cdot \Phi^5 + \beta_6 \cdot \Phi^6 \quad (4.4)$$

onde β_i são os coeficientes do polinômio para cada termo de ordem i , Φ é a fração de líquido destilado e T_b é a temperatura de ponto de bolha ou temperatura característica do ensaio da curva PEV.

A curva de temperaturas é então dividida em um conjunto de intervalos menores, não sobrepostos, cobrindo toda a curva. O número de intervalos é arbitrado pelo usuário de acordo com o número de componentes que este quer que a mistura substituta seja constituída a fim de ser obtida uma melhor precisão na predição da curva. Cada intervalo é representado pela temperatura média do intervalo. A representação gráfica desta etapa é mostrada nas Figuras 4.2 e 4.3, que ilustram as duas maneiras disponíveis para a divisão da curva de destilação em intervalos menores: (1) variação constante de líquido destilado; (2) variação constante de temperatura, respectivamente.

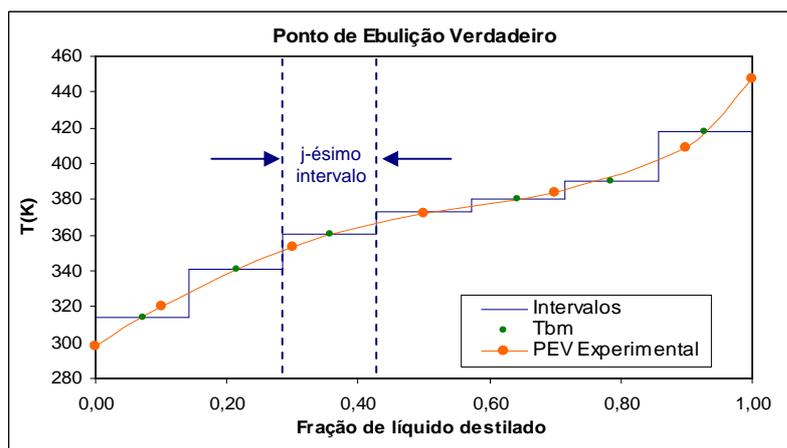


Figura 4.2: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de líquido destilado.

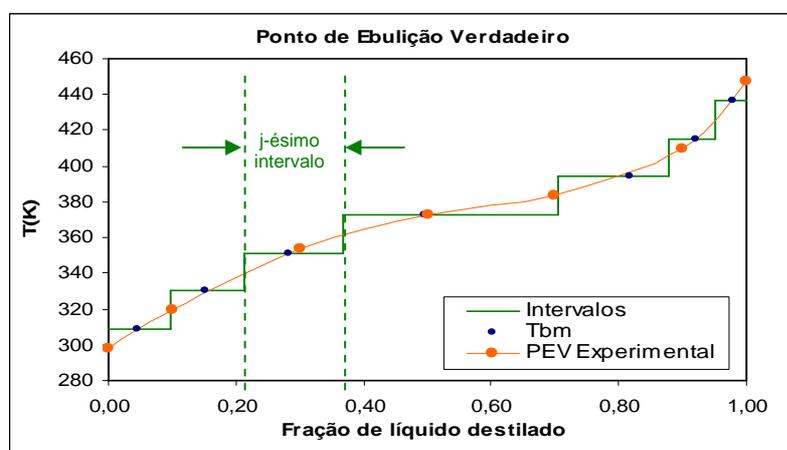


Figura 4.3: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.

O número de componentes para cada intervalo também pode ser arbitrado pelo usuário do algoritmo. Este está implementado de forma que selecione, para cada intervalo, pelo menos um componente real, desde que exista no banco de dados um componente com temperatura de ebulição no referido intervalo de temperaturas. O algoritmo está escrito de maneira que seja possível escolher mais de um componente por intervalo, desde que selecionado pelo usuário. Quando forem selecionados 3 componentes por intervalo, é possível optar para que o algoritmo escolha os componentes mais representativos do intervalo ou um componente de cada família: um parafínico, um naftênico e outro aromático. Isto só irá ocorrer caso existam pelo menos um componente de cada família nos intervalos em questão. Isto pode melhorar a predição das propriedades da mistura original conforme sugerido por Avaullee et al. (1997). O componente apropriado é escolhido

de acordo com dois critérios: (primeiro) o seu ponto de ebulição normal deve estar dentro da faixa de temperatura do intervalo designado, e (segundo) as suas propriedades físicas devem ser o mais próximas quanto possível dos valores correspondentes da mistura (matematicamente explicitadas por diferenças ponderadas). Este critério pode ser expresso pela Equação 4.5, e é definido pela soma ponderada das diferenças relativas entre as propriedades do componente e valores experimentais das propriedades da mistura desconhecida, e o componente que obtiver o menor valor desta soma no intervalo selecionado será escolhido.

$$\sum_{k=1}^{\Pi} \theta_k \frac{|\zeta_{k,i}^{molécula} - \zeta_{k,i}^{experimental}|}{\zeta_{k,i}^{experimental}} \quad (4.5)$$

onde θ_k são os pesos relativos a propriedade k , $\zeta_{k,i}^{molécula}$ representa a propriedade k do componente real i , $\zeta_{k,i}^{experimental}$ representa a propriedade k do intervalo i para a mistura desconhecida.

Os valores de θ_k afetam a seleção dos componentes de maneira a atender mais a propriedade com o peso maior.

Neste trabalho as propriedades utilizadas na primeira etapa do algoritmo, quando disponíveis, são: a temperatura normal ebulição, °API, a massa molecular média e a massa específica a 20°C e a 15,6°C, sempre referida à mistura original global.

Esta etapa pode ser resumida de acordo com o fluxograma apresentado pela Figura 4.4.

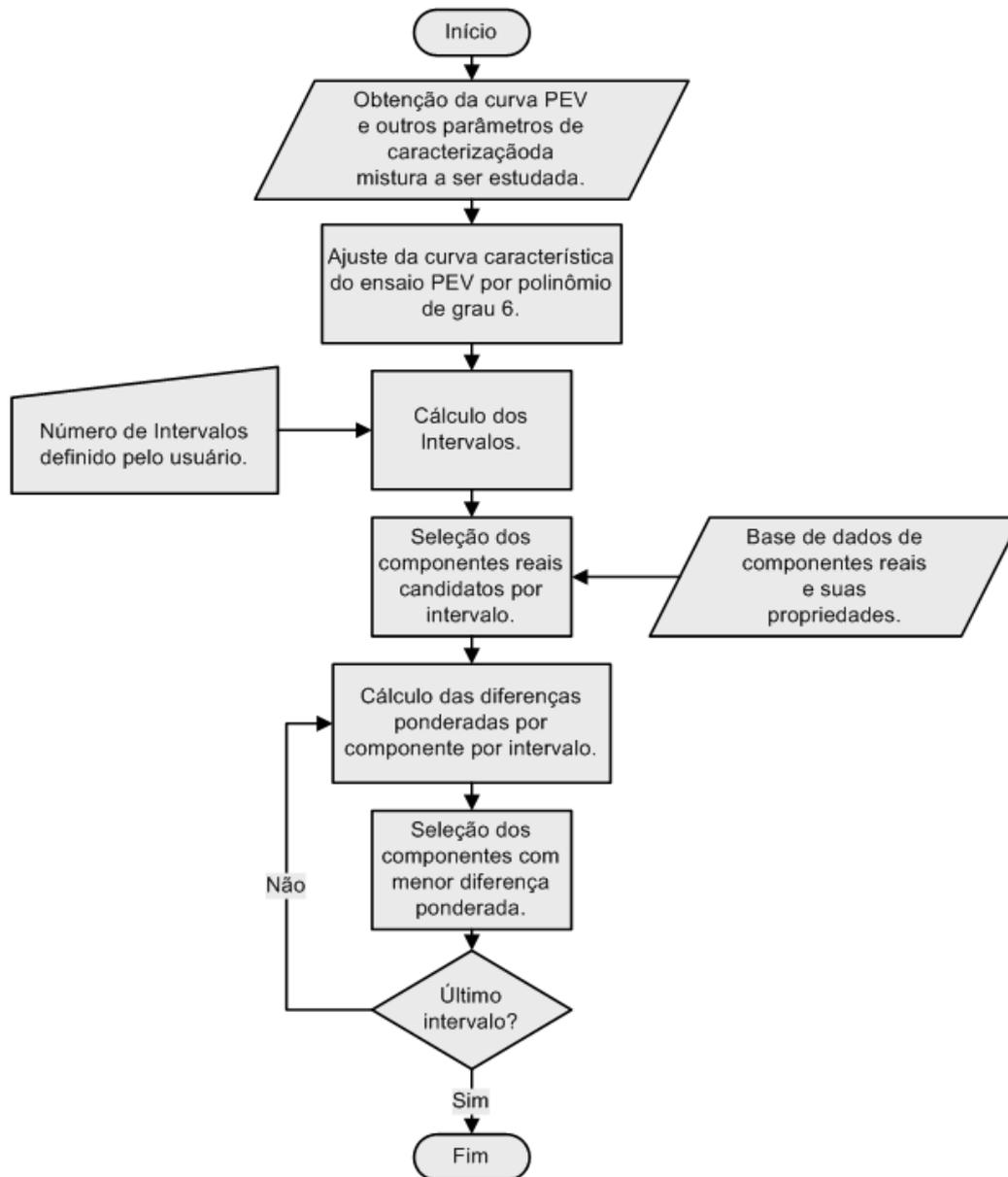


Figura 4.4: Fluxograma das etapas do algoritmo de escolha dos componentes reais candidatos a compor a mistura substituta.

4.2.2 Segunda Etapa: Determinação da Composição

A segunda etapa do algoritmo é utilizada para determinar a composição da mistura substituta compreendendo apenas os componentes selecionados na primeira fase. Na versão original do algoritmo, esta etapa é tratada como um problema de otimização (BA et al., 2003) e pode ser equacionado, de acordo com a proposta deste trabalho, como segue:

$$F(\Phi^L) = \psi_1 \cdot \sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2 + \sum_{k=2}^{\Pi} \psi_k \left(\frac{|\zeta_k^{calculada} - \zeta_k^{experimental}|}{\zeta_k^{experimental}} \right) \rightarrow \min \quad (4.6)$$

onde $F(\Phi^L)$ é a função objetivo dependente de todos os $\Phi_i^L, i = 1, \dots, I$; Φ_i^L e Φ_i^R são as extremidades esquerda e direita do intervalo da fração destilada correspondente ao i -ésimo componente, ψ_1 é o peso correspondente à $\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2$ da função objetivo, ψ_k é o peso relativo ao erro calculado da propriedade k , $\zeta_k^{calculada}$ é a propriedade k da mistura substituta calculada através da proposta de composição, $\zeta_k^{experimental}$ é a propriedade k da mistura original desconhecida. Para se resolver o problema de otimização deve-se assumir que $\Phi_1^L = 0$ e $\Phi_{I+1}^L = 1$ e as restrições mostradas pelas equações 4.7 e 4.8 são adicionadas para que os intervalos não fiquem zerados, impossibilitando a determinação da composição da mistura substituta.

$$\Phi_i^L \leq \Phi_i^R \quad (4.7)$$

$$\Phi_i^L \geq 0 \quad (4.8)$$

A idéia expressa pela Equação 4.6, é associar o i -ésimo componente com o intervalo $[\Phi_i^L; \Phi_i^R]$ no eixo horizontal da curva dos Pontos de Ebulição Verdadeiros, da mesma forma que na técnica utilizada para definir os pseudo-componentes. O intervalo $[\Phi_i^L; \Phi_i^R]$ é projetado para ser simétrico em ambos os lados da fração destilada, Φ_i , para cada i -ésimo componente, onde o valor de Φ_i pode ser obtido diretamente da curva dos Pontos de Ebulição Verdadeiros para cada componente. Se $\psi_1 = 1$ e $\psi_k = 0$ para $k = 2, \dots, \Pi$ a equação resultante será a proposta por Ba et al. (2003). Conseqüentemente, o valor de cada Φ_i^R pode ser calculado a partir de Φ_i e Φ_i^L de acordo com a Equação 4.9.

$$\Phi_i^R = 2 \cdot \Phi_i - \Phi_i^L \quad (4.9)$$

A temperatura de ebulição para a fração volumétrica Φ_i , $T_b(\Phi_i)$, deveria ser determinada de maneira que Φ_i representasse o valor do ponto médio da área do intervalo $[\Phi_i^L; \Phi_i^R]$, mas isso é computacionalmente mais difícil de ser obtido. A influência do erro da aproximação descrita acima é normalmente insignificante.

Cada componente selecionado representa um intervalo de fração volumétrica destilada, e esta largura intervalar é usada como o teor relativo do componente na mistura. O problema de otimização é resolvido para determinar estes teores calculando os intervalos que, ao contrário de pseudo-componentes, podem sobrepor-se ou, ou ainda, pode haver diferenças entre eles. Finalmente, a composição deve ser "normalizada" para gerar frações apropriadas seja na base mássica ou volumétrica de acordo com a Equação 4.10.

$$X_j = \frac{\Phi_i^R - \Phi_i^L}{\sum_{i=1}^I (\Phi_i^R - \Phi_i^L)} \quad j = 1, 2, \dots, I \quad (4.10)$$

onde X_j é o tipo apropriado da fração do j-ésimo componente.

Embora a formulação descrita pelas equações 4.9 e 4.10 represente um problema puramente algébrico, é possível forçar o algoritmo satisfazer determinados requisitos adicionais. Por exemplo, é tipicamente desejado obter uma mistura substituta com uma boa afinidade com as características globais da mistura original. Conforme já descrito anteriormente, para frações de petróleo, normalmente a massa específica do líquido está disponível em pelo menos uma temperatura (20° ou 15,6°C). Esta informação sobre a mistura original pode ser adicionada ao problema de estimação da composição. Utilizando-se a Equação 4.10 calcula-se a composição da mistura substituta em cada etapa do algoritmo, e se forem desprezados os efeitos de mistura, a massa específica do líquido pode ser estimada pela Equação 4.11.

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^I \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (4.11)$$

onde ρ e ρ_i são as massas específicas da mistura de líquido e dos componentes individuais, respectivamente, e w_i são as frações mássicas dos componentes da mistura.

Com a formulação proposta é facultada a utilização desta informação como parte da função objetivo ou simplesmente como mais uma condição de restrição do problema de otimização, isto depende do grau de afinidade requerido para a solução do problema. A correspondência entre os valores calculados e experimentais pode aumentar a similaridade das propriedades da mistura substituta com a mistura original.

A conversão entre frações molares e frações mássicas, é simples, e pode ser realizada através da relação mostrada na Equação 4.12 (REID et al., 1987) ou por um simples balanço de massa de acordo com Himmelblau (1998).

$$w_i = \frac{x_i \cdot M_{w,i}}{M_w} \quad (4.12)$$

As propriedades de todos os componentes da mistura substituta podem ser recuperadas do banco de dados e o cálculo da massa molar média da mistura substituta apresenta nenhuma dificuldade na sua estimação através da Equação 4.13 (REID et al., 1987). Da mesma forma que a massa específica, se conhecida, a massa molecular média da mistura original pode ser utilizada como restrição do problema de otimização ou na formulação da função objetivo.

$$M = \sum_{i=1}^I (x_i \cdot M_i) \quad (4.13)$$

onde M_w e $M_{w,i}$ são as massas molar da mistura e dos componentes individuais, respectivamente, e x_i são as frações molares dos componentes.

Mais raramente disponível, a análise PNA pode ser utilizada como informação útil na determinação da composição da mistura substituta no algoritmo. Para utilizar essas informações, se disponíveis, é necessário aumentar a base de dados dos componentes químicos utilizados na primeira etapa do algoritmo e adicionar a informação sobre a classificação dos hidrocarbonetos em parafínicos, naftênicos e aromáticos. Então é possível representar esta propriedade como frações mássicas para cada componente. Sendo assim, analogamente como nas propriedades mostradas nos parágrafos anteriores, podem-se utilizar as características PNA como restrição do problema de otimização ou na formulação da função objetivo. O equacionamento da propriedade PNA é mostrado nas equações 4.14, 4.15 e 4.16.

$$C_P = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{P,i} \quad (4.14)$$

$$C_N = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{N,i} \quad (4.15)$$

$$C_A = \sum_{i=1}^I w_i \cdot C_{A,i} = 1 - C_P - C_N \quad (4.16)$$

onde C_P , C_N e C_A são as frações mássicas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos na mistura, respectivamente. $C_{P,i}$, $C_{N,i}$ e $C_{A,i}$ são as frações correspondentes aos componentes individuais, e w_i representa as frações mássicas de cada componente.

A questão que persiste é qual a melhor forma de incorporar estas condições apresentadas pelas equações 4.11, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, no algoritmo de otimização. Segundo Eckert e Vaněk (2009), a melhor maneira seria usar as informações disponíveis da mistura original como restrição de igualdade. Infelizmente, muitas vezes não há solução viável para o problema de otimização, assim sendo, pode-se incorporar, na forma de desvio normalizado, na função objetivo a fim de que seja encontrada uma solução que aproxime melhor a mistura original sem ter as propriedades exatamente iguais utilizadas como restrição.

4.3 Determinação da PEV a Partir de Mistura com a Composição Conhecida

Para a verificação das metodologias presentes neste trabalho é interessante dispor da curva de destilação PEV para misturas que têm composição conhecida. Como curvas experimentais PEV de misturas conhecidas são raras na literatura, neste trabalho também foi desenvolvida uma metodologia para a predição da curva PEV para misturas que se conhecem os componentes reais envolvidos e sua composição. Esta metodologia está descrita nesta seção.

Primeiramente, devem-se ordenar os componentes reais pelo ponto normal de ebulição, em ordem crescente. Em seguida, deve-se calcular o volume total da mistura utilizando algum pacote termodinâmico. Este volume será utilizado pela definição da fração volumétrica destilada, Equação 3.11.

Em seguida, devem-se retirar frações infinitesimais do componente de menor ponto de ebulição da mistura até que seja alcançado o volume de líquido destilado que corresponde à fração volumétrica da temperatura característica que se quer determinar. Para calcular o volume correspondente a esta fração volumétrica destilada, Φ_i , as seguintes considerações são feitas:

- Somente o componente de menor ponto de ebulição atualmente na mistura é removido como produto de topo da destilação;
- Quando o componente mais leve presente instantaneamente na mistura é totalmente removido o próximo componente com a menor temperatura de ebulição da mistura passa a ser removido;

Depois de atingido a fração volumétrica desejada, a temperatura característica é considerada como a temperatura normal de ebulição do componente atualmente sendo removido da mistura.

Este procedimento é realizado consecutivamente até que se tenham todas as temperaturas características necessárias para montar a curva PEV. A Figura 4.5

apresenta a predição deste procedimento para o combustível Indolene (GREENFIELD et al., 1998).

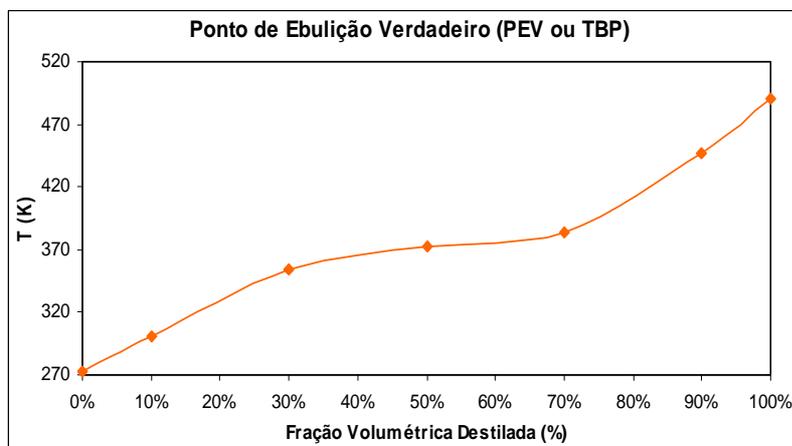


Figura 4.5: Curva PEV predita através da metodologia para a predição da curva PEV para misturas de componentes reais e composição conhecida.

Este procedimento foi implementado no MS Excel e utilizou-se o software VRTherm (VRTech, 2008) como suplemento no MS Excel para calcular as propriedades físicas e termodinâmicas da mistura envolvida, tanto na fase líquida como na fase vapor. Como as misturas são de hidrocarbonetos pode-se utilizar o pacote termodinâmico Peng-Robinson para o cálculo das propriedades da mistura.

4.4 Estudos de Caso de Determinação da Mistura Substituta

Serão apresentados três estudos de caso: (1) O Combustível Indolene; (2) Amostra de AGO (*Atmosferic Gás Oil*) e (3) Gasolina.

O primeiro estudo de caso trata de um combustível sintético que se conhece os componentes reais e a composição da mistura original e por isso algumas propriedades da mistura original puderam ser calculadas utilizando um pacote termodinâmico. Será determinada a mistura substituta para este combustível sintético e serão comparadas as propriedades da mistura original e da mistura substituta em dois estudos: (i) apenas considerando a curva de destilação para determinar a mistura substituta e (ii) considerando algumas propriedades da mistura global para determinar a mistura substituta.

O segundo estudo de caso trata de uma fração de petróleo comum em refinarias que é uma corrente de saída da coluna de destilação atmosférica, conhecida como gasóleo atmosférico. Será determinada a mistura substituta utilizando propriedades da mistura global tanto na primeira quanto na segunda etapa do algoritmo.

O terceiro estudo de caso trata da fração de petróleo conhecida como gasolina. Para este combustível apenas é conhecida a curva de destilação PEV. Será determinada a mistura substituta e algumas propriedades de caracterização da mistura substituta serão apresentadas.

4.4.1 O Combustível Indolene

A composição da mistura Indolene foi obtida de Greenfield et al. (1998). Então foi utilizado o procedimento descrito na Seção 4.3 para determinar a curva PEV do combustível sintético para que se pudesse utilizar o algoritmo de determinação da mistura substituta. O objetivo deste teste é verificar de que forma a mistura substituta representa bem o sistema, uma vez que se conhece os componentes envolvidos e sua composição. A curva PEV calculada para o combustível Indolene está mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados calculados do ensaio PEV para a mistura Indolene.

Fração volumétrica destilada (%)	Temperaturas de ebulição (K)
0	272,6
10	301,0
30	353,9
50	372,4
70	383,8
90	447,3
100	491,1

A partir da composição conhecida deste combustível sintético foi possível calcular algumas propriedades de caracterização da fração. Estas propriedades estão mostradas na Tabela 4.2. Para a estimação destas propriedades, foi utilizado

o software termodinâmico VRTherm (VRTech, 2008) e foi selecionado o pacote termodinâmico Peng-Robinson para modelar a fase líquida.

Tabela 4.2: Dados de caracterização calculados a partir da composição real do combustível sintético Indolene.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa Específica	765,4	kg/m ³
Massa Molecular Média	93,79	g/mol
°API	26,28	-

Na primeira fase do algoritmo, deve-se escolher qual o número de intervalos e como eles serão determinados de acordo com as duas opções disponíveis (intervalos fixos de volume destilado ou temperatura). Como a composição da mistura original é conhecida e possui 7 componentes reais decidiu-se neste estudo de caso utilizar 10 intervalos, calculados para variação de temperatura constante, e selecionar apenas um componente por intervalo, conseqüentemente teremos, no máximo, 10 componentes reais na mistura substituta, caso cada intervalo possua pelo menos um componente real para ser selecionado. A figura 4.6 ilustra a representação esquemática dos intervalos para a variação constante de T.

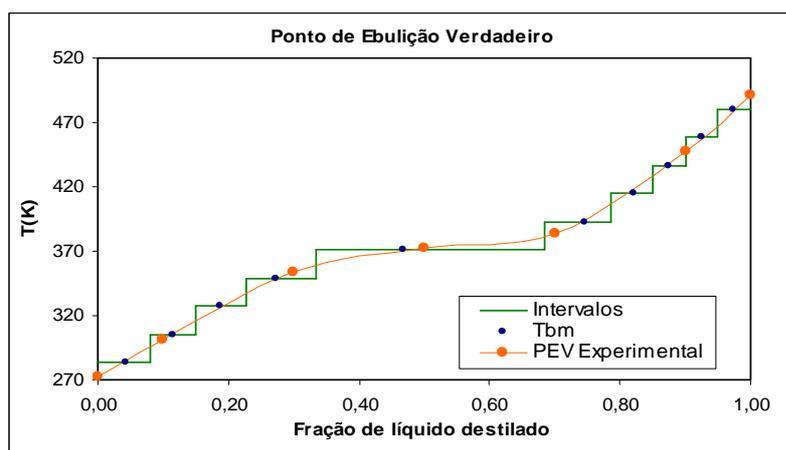


Figura 4.6: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.

Para a seleção dos componentes reais a fim de compor a mistura substituta foi utilizado somente a temperatura de ebulição com peso igual a 1 (um)

no cálculo das diferenças ponderadas. Os componentes selecionados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta do combustível Indolene.

N°	Molécula	$\rho_{20^{\circ}C}$	M_w	T_b	Intervalo de Temperatura Limite Inferior e Superior	
		(g/cm ³)	(g/mol)	(K)	(K)	(K)
1	NEOPENTANO	0,6306	72,15	282,63	272,60	294,45
2	METILCICLOBUTANO	0,7705	70,13	304,64	294,45	316,31
3	1,1,2-TRIMETILCICLOPROPANO	0,7820	84,16	326,70	316,31	338,16
4	1-METILCICLOPENTENO	0,7524	82,15	349,00	338,16	360,02
5	N-HEPTANO	0,6757	100,20	371,60	360,02	381,87
6	1,1-DIMETILCICLOHEXANO	0,7557	112,21	392,70	381,87	403,72
7	2,3,3,4-TETRAMETILPENTANO	0,7835	128,26	414,72	403,72	425,58
8	4-ETILOCTANO	0,7030	142,28	436,80	425,58	447,43
9	O-DIETILBENZENO	0,8366	134,22	457,00	447,43	469,29
10	1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO	0,9426	132,21	480,77	469,29	491,14

Pode-se observar que o algoritmo selecionou quatro componentes naftênicos, quatro parafínicos e dois aromáticos. Estes componentes reais possuem propriedades físicas distintas conforme é mostrado na Tabela 4.3.

Após a seleção dos componentes reais é realizada a segunda etapa do algoritmo que determina a composição da mistura substituta. Nesta etapa do algoritmo não foi utilizada nenhuma restrição de igualdade em relação às propriedades da mistura original, e também todos os pesos da função objetivo estão zerados, exceto o peso que corresponde à parcela $\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2$ da função objetivo, com valor igual à unidade.

A Figura 4.7 apresenta a comparação da curva PEV calculada pela composição original da mistura e a curva calculada com a mistura substituta. Podemos verificar que foi obtida uma boa aproximação da curva de caracterização em questão.

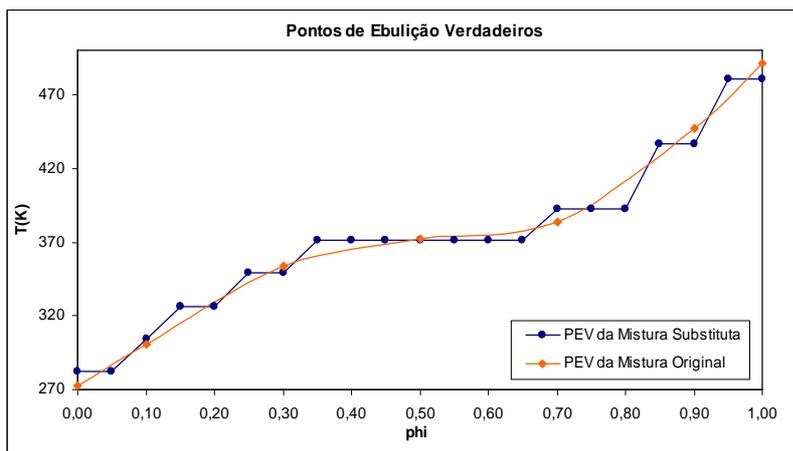


Figura 4.7: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Seleccionados versus a curva PEV da Mistura Original.

A composição da mistura substituta está mostrada na forma de gráfico pela Figura 4.8 e explicitada na Tabela 4.4.

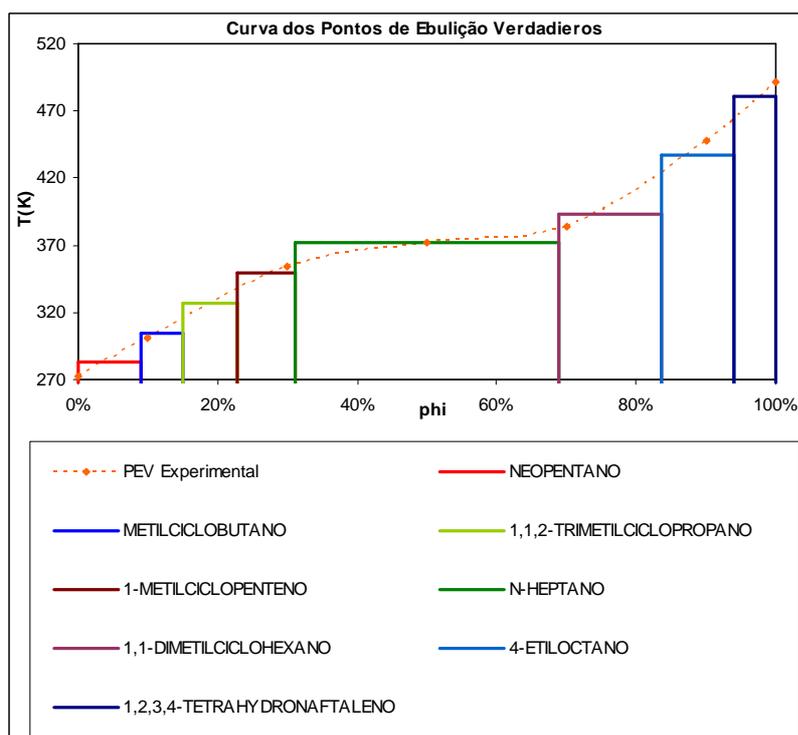


Figura 4.8: Representação gráfica da composição da mistura substituta.

Podemos observar que o algoritmo determinou para a região onde a variação da temperatura característica é menor (região entre 30 e 70% da fração destilada) um componente apenas. E para representar o intervalo onde a variação da temperatura característica do ensaio é maior (região acima dos 80% da fração destilada) foram utilizados mais componentes (três componentes reais), de acordo

com a definição dos intervalos mostrada anteriormente. Isto pode ser explicado como uma melhor aproximação do comportamento da curva de caracterização. Neste caso, o algoritmo apresentou resultados bastante satisfatórios quando da aproximação da curva PEV.

As propriedades da mistura substituta podem ser visualizadas na Tabela 4.5. Quando comparamos as propriedades de caracterização da mistura substituta em relação à mistura original podemos verificar que a mistura substituta apresenta características distintas da mistura original, o que era esperado por não utilizar nenhuma restrição no cálculo que determina a composição da mistura.

Tabela 4.4: Composição molar da mistura substituta.

Nº	Molécula	Fração Molar
1	NEOPENTANO	0,108116
2	METILCICLOBUTANO	0,086952
3	1,1,2-TRIMETILCICLOPROPANO	0,098211
4	1-METILCICLOPENTENO	0,102984
5	N-HEPTANO	0,342303
6	1,1-DIMETILCICLOHEXANO	0,134109
7	4-ETILOCTANO	0,069545
8	1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO	0,057781

Tabela 4.5: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta com as da mistura original.

Propriedade	Unidade	Mistura Original	Mistura Substituta	Desvio (%)
Massa Específica à 60°F	kg/m ³	765,4	725,9	5,17
Massa Molecular Média	g/mol	93,79	97,51	3,96
°API	-	26,28	34,89	32,76

Repetiu-se o procedimento acima, porém adicionando à etapa de seleção de componentes (mais precisamente ao cálculo das diferenças ponderadas) a comparação das propriedades dos componentes reais às propriedades da mistura, nesse caso o °API e a massa molar.

Para o cálculo das diferenças ponderadas,
$$\sum_{k=1}^{\Pi} \theta_k \frac{|\zeta_{k,i}^{molécula} - \zeta_{k,i}^{experimental}|}{\zeta_{k,i}^{experimental}},$$

foram utilizadas os pesos relativos para as propriedades °API, massa molar e ponto de ebulição igual a um. Os componentes selecionados estão mostrados na Tabela 4.6.

Pode-se verificar que os componentes selecionados são diferentes dos selecionados anteriormente e apresentam massa específica mais homogênea em torno do valor da mistura original, porém o mesmo não pode ser observado com a massa molar, isto pode ser explicado pelo fato da massa molar apresentar valores que, quando normalizados no cálculo da distância em relação ao da massa molecular média da mistura original, gera um valor muito inferior ao da massa específica, portanto pode-se sugerir usar pesos com valores maiores (ou aumentar a razão entre os pesos das propriedades em questão), para que a propriedade massa molecular seja levada em conta na seleção dos componentes da mistura substituta.

Tabela 4.6: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta quando consideradas propriedades globais da mistura (°API, massa molar e ponto de ebulição).

N°	Molécula	$\rho_{60^{\circ}F}$	M_w	T_b	Intervalo de Temperatura	
		(g/cm^3)	(g/mol)	(K)	Limite Inferior (K)	Limite Superior (K)
1	CICLOBUTENO	0,7751	54,09	275,80	272,60	294,45
2	METILCICLOBUTANO	0,7754	70,13	304,64	294,45	316,31
3	ISOPROPILCICLOPROPANO	0,7656	84,16	332,58	316,31	338,16
4	N-PROPILCICLOPROPANO	0,7660	84,16	343,47	338,16	360,02
5	1,2-DIMETILCICLOPENTENO	0,7656	96,17	378,18	360,02	381,87
6	TRANS-1,4-DIMETILCICLOHEXANO	0,7646	112,21	392,50	381,87	403,72
7	1,2-DIMETILCICLOHEXENO	0,7676	110,20	412,40	403,72	425,58
8	ISOPROPILCICLOHEXANO	0,7663	126,24	427,70	425,58	447,43
9	N-PENTILCICLOPENTANO	0,7593	140,27	453,80	447,43	469,29
10	1,2,3,4-TETRAMETILBENZENO	0,7729	134,22	478,53	469,29	491,14

Após a seleção dos componentes reais é realizada a segunda etapa do algoritmo, que determina a composição da mistura substituta. Nesta etapa do

algoritmo não foi utilizada nenhuma minimização em relação às propriedades da mistura original e também todos os pesos da função objetivo estão zerados, exceto o peso que corresponde à parcela $\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2$ da função objetivo, com valor igual a um.

A Figura 4.9 apresenta a comparação da curva PEV calculada pela composição original da mistura versus a curva calculada com a mistura substituta. Podemos verificar que mesmo quando são utilizados pesos para seleção de componentes que apresentem propriedades mais próximas da mistura original pode-se obter uma boa aproximação da curva PEV.

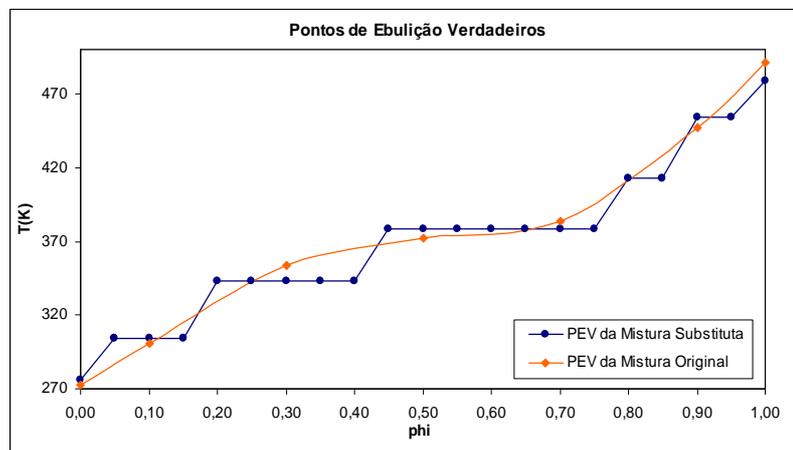


Figura 4.9: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Seleccionados versus a curva PEV da Mistura Original.

A composição da mistura substituta está mostrada na forma de gráfico pela Figura 4.10 e explicitada na Tabela 4.7. Observa-se que a mistura substituta possui sete componentes porque três dos que foram seleccionados pela primeira etapa do algoritmo foram excluídos na segunda etapa, quando apresentaram a composição igual a zero.

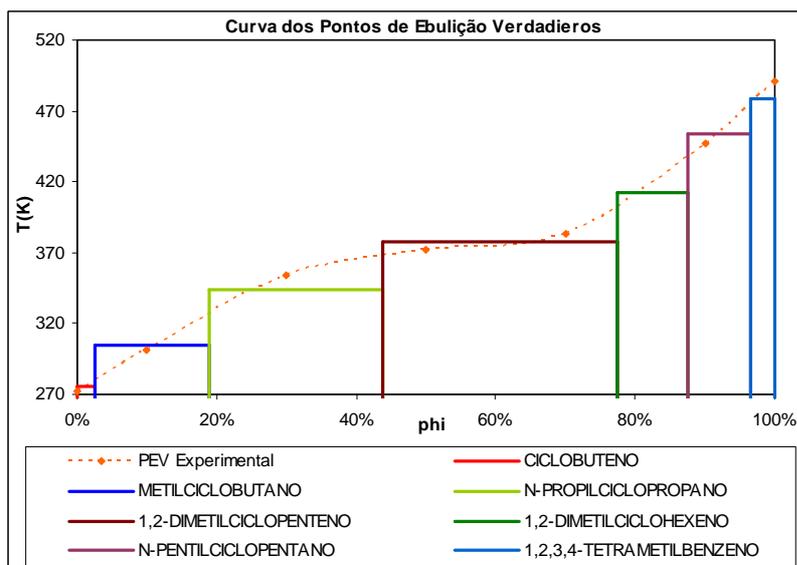


Figura 4.10: Representação gráfica da composição da mistura substituta.

Tabela 4.7: Composição molar da mistura substituta.

Nº	Molécula	Fração Molar
1	CICLOBUTENO	0,040252
2	METILCICLOBUTANO	0,213728
3	N-PROPILCICLOPROPANO	0,265639
4	1,2-DIMETILCICLOPENTENO	0,315635
5	1,2-DIMETILCICLOHEXENO	0,084030
6	N-PENTILCICLOPENTANO	0,057545
7	1,2,3,4-TETRAMETILBENZENO	0,023171

Ao se comparar as propriedades da mistura substituta com as da mistura original (ver Tabela 4.8) observa-se que a mistura substituta apresenta características muito próximas à mistura original, portanto podemos sugerir que quanto mais próximas as propriedades dos componentes reais seleccionados na primeira fase do algoritmo em relação à mistura original, melhor será a predição da mistura substituta das propriedades da mistura original.

Tabela 4.8: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta com as da mistura original.

Propriedade	Unidade	Mistura Original	Mistura Substituta	Desvio (%)
Massa Específica à 60°F	kg/m ³	765,4	767,4	0,27
Massa Molecular Média	g/mol	93,79	90,32	3,70
°API	-	26,28	25,88	1,54

Até aqui foi mostrado como selecionar componentes reais com propriedades próximas da mistura original pode melhorar a qualidade da representação das misturas. Agora vamos mostrar como se comporta a predição da mistura substituta quando mais critérios são considerados, alterando os pesos da função objetivo na determinação da composição.

Neste exemplo, utilizaremos os mesmos componentes selecionados na primeira parte deste estudo de caso, alterando apenas a segunda etapa do algoritmo, fase do cálculo da composição da mistura substituta. Será adicionado uma restrição de igualdade para a massa molar da mistura substituta e o peso $\psi_{\text{°API}}$ assumirá o valor de 1. Com isso é esperado que a massa molar da mistura substituta e o °API sejam mais próximos aos da mistura original.

Recalculando a composição da mistura substituta com as alterações da função objetivo citadas no parágrafo anterior, foi obtida a aproximação da curva PEV mostrada pela Figura 4.11.

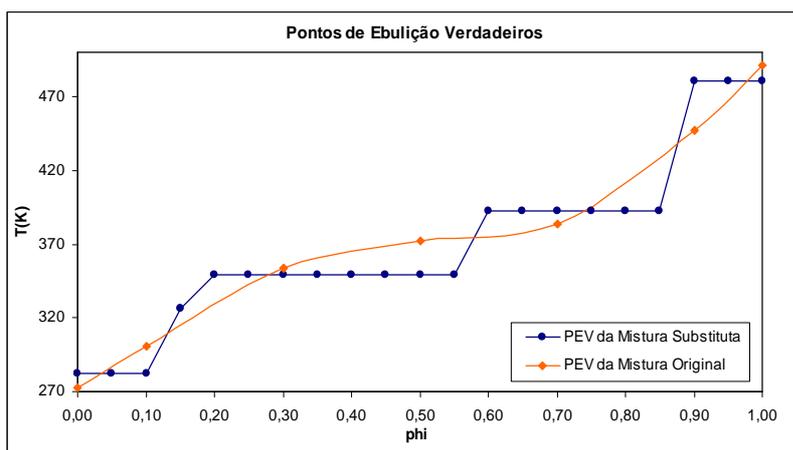


Figura 4.11: Comparação dos pontos de ebulição dos componentes reais selecionados versus a curva PEV da mistura original quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura original massa molar e °API.

A nova composição da mistura substituta está mostrada na forma de gráfico de barras pela Figura 4.12 e explicitada na Tabela 4.9.

As propriedades da mistura substituta (massa molecular, °API e massa específica à 60°F) ficaram iguais às da mistura original indicando que tanto a restrição de igualdade bem como a modificação da função objetivo fazem com que o otimizador encontre a solução, caso exista, que aproxima as duas misturas.

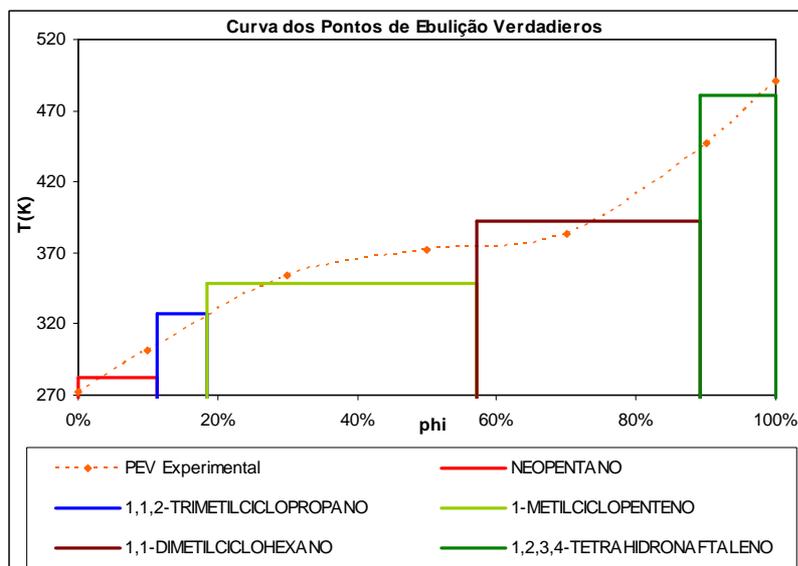


Figura 4.12: Representação gráfica da composição da mistura substituta quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura Original massa molar e °API.

Tabela 4.9: Composição molar da mistura substituta quando considerados na minimização as propriedades globais da mistura original massa molar e °API.

Nº	Molécula	Fração Molar
1	NEOPENTANO	0,124267
2	1,1,2-TRIMETILCICLOPROPANO	0,082603
3	1-METILCICLOPENTENO	0,432877
4	1,1-DIMETILCICLOHEXANO	0,265804
5	1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO	0,094448

4.4.2 Amostra de AGO (*Atmosferic Gás Oil*)

O AGO (*Atmosféric Gás Oil* ou Gasóleo Atmosférico) é composto de uma ou mais correntes que são obtidas no fundo da torre de destilação atmosférica de uma refinaria. Geralmente, é fracionada em gasóleo leve atmosférico e gasóleo pesado atmosférico. Ambas correntes podem ser utilizadas na mistura para especificar o óleo diesel ou são vendidos separadamente como óleo de aquecimento e o gasóleo petroquímico, respectivamente (FARAH, 2007a).

O conhecimento da composição e do comportamento desta corrente pode melhorar o desempenho tanto da coluna de destilação atmosférica quanto na especificação do óleo diesel, do óleo de aquecimento ou do gasóleo petroquímico. Ainda pode-se utilizar a mistura substituta que representa esta corrente em simuladores comerciais para se determinar o melhor ponto operacional da coluna de destilação atmosférica, ou ainda, na unidade de mistura que compõe o *blend* do óleo diesel, melhorando o desempenho e o lucro destas unidades.

Os dados utilizados neste estudo de caso foram retirados de Eckert e Vaněk (2009) e estão mostrados nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Para comparar com os resultados obtidos por Eckert e Vaněk (2009), optou-se por 19 intervalos calculados para variação de temperatura constante, ou seja, teremos na região onde a variação da temperatura em relação à fração destilada é menor serão menos intervalos e onde a variação da temperatura em relação à fração destilada é maior teremos mais intervalos e selecionar três

componentes por intervalo. Isto pode ser verificado na Figura 4.13. Desta forma, espera-se obter resultado semelhante ao da literatura (ECKERT; VANĚK, 2009).

Tabela 4.10: Dados de caracterização da fração e petróleo AGO retirados da literatura (ECKERT; VANĚK, 2009).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa Específica à 20°C	842,9	kg/m ³
Massa Molecular Média	206,2	g/mol
PNA		
C _A	17,9	% (Mássica)
C _N	24,9	% (Mássica)
C _P	57,2	% (Mássica)

Para a seleção dos componentes reais a fim de compor a mistura substituta foi utilizado o peso da temperatura de ebulição igual a 1, o peso relativo à massa molar igual a 3 e o peso relativo à massa específica à 20°C igual a 5 no cálculo das diferenças ponderadas. Os componentes selecionados estão mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.11: Dados da literatura do ensaio PEV para a amostra AGO (ECKERT; VANĚK, 2009).

Fração mássica (%)	Temperaturas de ebulição (K)
0	421,65
1	432,65
3	449,15
5	456,65
10	473,15
30	523,65
50	560,15
70	591,65
90	635,65
95	652,65
97	662,65
100	687,15

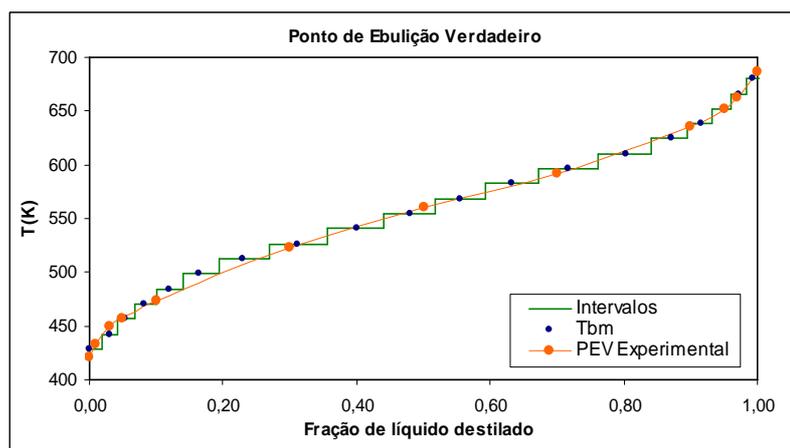


Figura 4.13: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.

Após a seleção dos componentes reais, é realizada a segunda etapa do algoritmo, que determina a composição da mistura substituta. Nesta etapa do algoritmo não foi utilizada nenhuma restrição de igualdade em relação às propriedades da mistura original. Os pesos da função objetivo foram utilizados com os seguintes valores: o peso ψ_1 que corresponde à parcela $\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2$ da função objetivo igual a 1; os pesos ψ_{C_p} , ψ_{C_N} e ψ_{C_A} relativos às frações mássicas da composição dos componentes parafínicos, naftênicos e aromáticos com valores igual a 1; o peso $\psi_{\rho_{20^\circ C}}$ relativo à massa específica à 20°C com valor igual a 10 e o peso ψ_{M_w} relativo à massa molecular com peso igual a 4.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.14, e pelas Figuras 4.14 e 4.15. Podemos observar que foi obtida uma boa aproximação da curva dos Pontos Ebulição Verdadeiros. Ainda se observa que as propriedades de caracterização calculadas para a mistura substituta apresentam pequenos desvios quando comparados com os valores experimentais da mistura original, exceto a massa específica que apresenta um desvio de 18,38%, conforme mostrado na Tabela 4.13. Este desvio da massa específica pode ser explicado pela falta de componentes com propriedades semelhantes à mistura original (no caso, a massa específica), indicando que para obter uma melhor aproximação, deve-se aumentar o número de componentes reais na base de componentes.

Tabela 4.12: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta para o AGO.

N°	Molécula	$\rho_{20^{\circ}C}$	M_w	T_b	Intervalo de Temperatura	
		(g/cm ³)	(g/mol)	(K)	Limite Inferior (K)	Limite Superior (K)
1	CUMENO	0,8417	120,19	425,56	421,65	435,62
2	1-METIL-1-ETILCICLOHEXANO	0,8158	126,24	426,46	421,65	435,62
3	2,2,3,3-TETRAMETILHEXANO	0,7901	142,28	433,48	421,65	435,62
4	2,2,3,3,4-PENTAMETILPENTANO	0,7859	142,28	439,20	435,62	449,60
5	TERT-BUTILBENZENO	0,8313	134,22	442,30	435,62	449,60
6	ISOBUTILCICLOHEXANO	0,9215	140,27	444,50	435,62	449,60
7	2,2,4,6,6-PENTAMETILHEPTANO	0,6931	170,34	451,42	449,60	463,57
8	CICLONONANO	0,8612	126,24	452,98	449,60	463,57
9	O-DIETILBENZENO	0,8366	134,22	457,00	449,60	463,57
10	N-UNDECANO	0,6800	156,31	469,09	463,57	477,54
11	M-DIISOPROPILBENZENO	0,7995	162,27	476,35	463,57	477,54
12	CICLODECANO	0,8430	140,27	476,48	463,57	477,54
13	P-DIISOPROPILBENZENO	0,7949	162,27	483,45	477,54	491,52
14	N-DODECANO	0,6665	170,34	489,47	477,54	491,52
15	N-HEXILCICLOHEXANO	0,7329	168,32	497,90	491,52	505,49
16	N-HEXILBENZENO	0,7852	162,27	499,30	491,52	505,49
17	N-TRIDECANO	0,6534	184,36	508,62	505,49	519,47
18	N-OCTILCICLOPENTANO	0,7064	182,35	516,90	505,49	519,47
19	N-HEPTILBENZENO	0,7760	176,30	519,20	505,49	519,47
20	1,2,4,5-TETRAETILBENZENO	0,7423	190,33	523,20	519,47	533,44
21	N-TETRADECANO	0,6410	198,39	526,73	519,47	533,44
22	N-NONILCICLOPENTANO	0,6901	196,38	535,30	533,44	547,41
23	DIFENILMETANO	0,8587	168,24	538,20	533,44	547,41
24	N-PENTADECANO	0,6394	212,42	543,70	533,44	547,41
25	N-DECILCICLOPENTANO	0,6750	210,40	552,50	547,41	561,39
26	N-NONILBENZENO	0,7557	204,36	555,20	547,41	561,39
27	N-HEXADECANO	0,6340	226,45	560,01	547,41	561,39
28	2-BUTILNAFTALENO	0,8517	184,28	562,20	561,39	575,36
29	N-DECILCICLOHEXANO	0,6651	224,43	570,80	561,39	575,36
30	N-HEPTADECANO	0,6351	240,47	575,10	561,39	575,36
31	1-PENTILNAFTALENO	0,8225	198,31	580,20	575,36	589,33
32	N-UNDECILCICLOHEXANO	0,6483	238,46	586,30	575,36	589,33
33	N-OCTADECANO	0,6391	254,50	589,50	589,33	603,31
34	2-HEXILNAFTALENO	0,7992	212,33	595,18	589,33	603,31
35	N-DODECILCICLOHEXANO	0,6311	252,48	600,90	589,33	603,31
36	O-TERFENIL	1,1650	230,31	605,00	603,31	617,28
37	N-TRIDECILCICLOHEXANO	0,6142	266,51	614,70	603,31	617,28
38	N-EICOSANO	0,5766	282,55	616,00	603,31	617,28
39	N-PENTADECILCICLOPENTANO	0,5367	280,54	625,00	617,28	631,26
40	N-HENEICOSANO	0,5751	296,58	628,03	617,28	631,26
41	M-TERFENIL	0,9414	230,31	636,00	631,26	645,23
42	N-DOCOSANO	0,5681	310,61	638,15	631,26	645,23
43	N-TRICOSANO	0,5554	324,63	646,28	645,23	659,20
44	P-TERFENIL	1,1106	230,31	649,00	645,23	659,20
45	N-TETRACOSANO	0,5441	338,66	664,86	659,20	673,18
46	PIRENO	0,8604	202,26	666,00	659,20	673,18

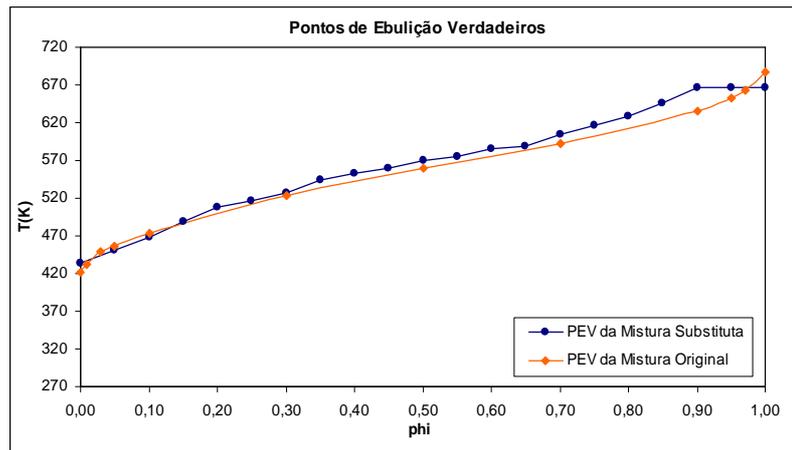


Figura 4.14: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV Experimental.

A Figura 4.14 evidencia que, para os componentes com temperatura de ebulição acima de 520 K, as curvas não se aproximam de maneira satisfatória da curva PEV, o que pode ser explicado pelo grande número de restrições do problema de otimização que determina a composição da mistura substituta, que neste exemplo, excluiu 17 componentes, deixando alguns intervalos muito grandes entre eles, ocasionando o deslocamento dos pontos de ebulição para valores menores de fração volumétrica destilada.

Pode-se explicar a diferença das curvas PEV da mistura original e da mistura substituta devido ao fato que a base de componentes reais utilizada não possui componentes reais suficientes para representar esta região de temperatura de ebulição da curva PEV, tornando o resultado da aplicação do algoritmo, a mistura substituta, com características não tão próximas da mistura real. A aproximação poderia ser melhorada com o aumento de componentes reais na região de temperatura normal de ebulição acima de 570 K.

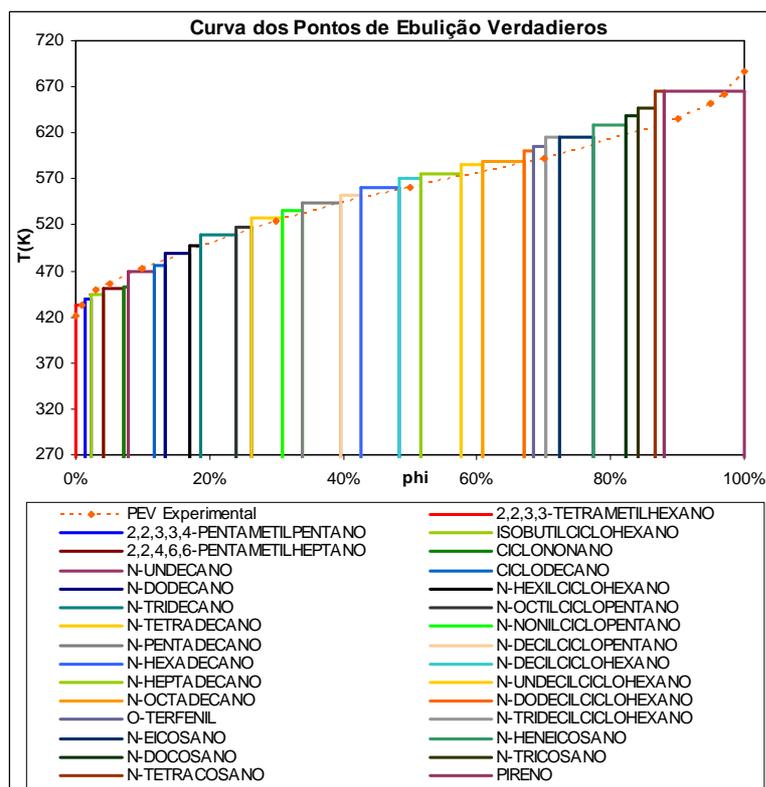


Figura 4.15: Representação gráfica da composição da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar).

Tabela 4.13: Comparação das propriedades de caracterização da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar) com dados experimentais retirados da literatura (ECKERT; VANĚK, 2009).

Propriedade	Unidade	Experimental	Calculado	Desvio (%)
Massa Específica	kg/m ³	842,9	688,0	18,38
Massa Molecular Média	g/mol	206,2	206,04	0,08
PNA				
C _A	% (Mássica)	17,9	18,02	0,68
C _N	% (Mássica)	24,9	24,9	0,0
C _P	% (Mássica)	57,2	57,08	0,21

Tabela 4.14: Composição molar da mistura substituta para o AGO considerando algumas propriedades globais da mistura original (Composição PNA, Massa Específica e Massa Molar).

Nº	Molécula	Composição Molar
1	2,2,3,3-TETRAMETILHEXANO	0,022454
2	2,2,3,3,4-PENTAMETILPENTANO	0,014423
3	ISOBUTILCICLOHEXANO	0,035591
4	2,2,4,6,6-PENTAMETILHEPTANO	0,037251
5	CICLONONANO	0,015890
6	N-UNDECANO	0,050297
7	CICLODECANO	0,027836
8	N-DODECANO	0,044278
9	N-HEXILCICLOHEXANO	0,019613
10	N-TRIDECANO	0,056412
11	N-OCTILCICLOPENTANO	0,026439
12	N-TETRADECANO	0,045128
13	N-NONILCICLOPENTANO	0,032096
14	N-PENTADECANO	0,052326
15	N-DECILCICLOPENTANO	0,029176
16	N-HEXADECANO	0,047353
17	N-DECILCICLOHEXANO	0,029573
18	N-HEPTADECANO	0,047220
19	N-UNDECILCICLOHEXANO	0,026712
20	N-OCTADECANO	0,045455
21	N-DODECILCICLOHEXANO	0,011631
22	O-TERPHENIL	0,025812
23	N-TRIDECILCICLOHEXANO	0,014616
24	N-EICOSANO	0,030617
25	N-HENEICOSANO	0,027984
26	N-DOCOSANO	0,010804
27	N-TRICOSANO	0,012954
28	N-TETRACOSANO	0,005864
29	PIRENO	0,154194

4.4.3 Gasolina

Os dados utilizados neste estudo de caso foram retirados de Růžička Jr. et al. (1986) e estão reproduzidos na Tabela 4.15.

Escolheu-se 30 intervalos, e para cada intervalo 3 componentes, na primeira fase do algoritmo (calculados para intervalos de temperatura constante). A representação gráfica dos intervalos pode ser verificada na Figura 4.16.

Tabela 4.15: Dados da literatura do ensaio PEV para a Gasolina (RŮŽIČKA JR. et al., 1986).

Fração mássica (%)	Temperaturas de ebulição (K)
0,0%	297,75
5,0%	308,95
10,0%	323,95
15,0%	341,35
20,0%	347,55
25,0%	354,15
30,0%	360,15
35,0%	366,75
40,0%	369,35
45,0%	375,95
50,0%	381,35
55,0%	384,95
60,0%	389,75
67,8%	397,35
75,0%	405,65
77,5%	407,75
89,3%	418,25
97,0%	431,15
97,8%	434,35

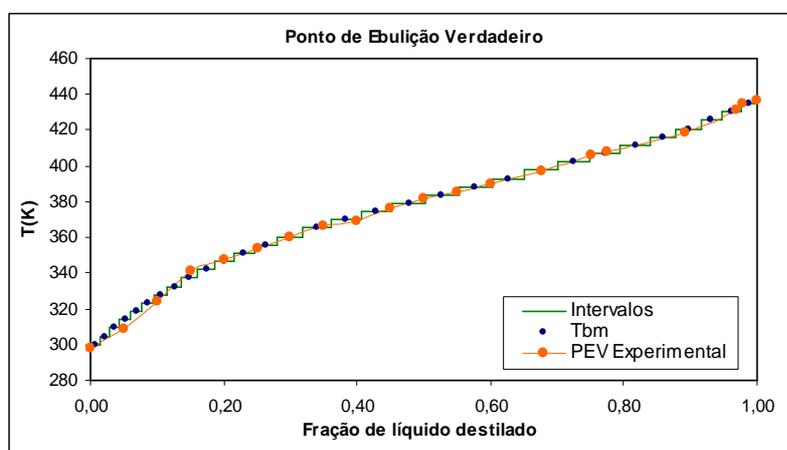


Figura 4.16: Representação esquemática dos intervalos para variação constante de temperatura de ebulição.

Para a seleção dos componentes reais para compor a mistura substituta foi utilizado somente a temperatura de ebulição com peso igual a 1 no cálculo das diferenças ponderadas. Os componentes selecionados estão apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta da Gasolina quando apenas a curva de destilação é considerada.

N°	Molécula	$\rho_{20^{\circ}C}$	T_b	Intervalo de Temperatura	
		(g/cm ³)	(K)	Limite Inferior (K)	Limite Superior (K)
1	ISOPENTANO	0,6522	301,03	297,75	302,43
2	METILCICLOBUTANO	0,7705	304,64	302,43	307,10
3	N-PENTANO	0,6459	309,21	307,10	311,78
4	ETILCICLOPROPANO	0,7466	310,28	307,10	311,78
5	CICLOPENTENO	0,8249	317,39	316,45	321,13
6	CICLOPENTANO	0,7917	322,40	321,13	325,80
7	2,2-DIMETILBUTANO	0,6914	322,88	321,13	325,80
8	1,1,2-TRIMETILCICLOPROPANO	0,7820	326,70	325,80	330,48
9	ISOPROPILCICLOPROPANO	0,7616	332,58	330,48	335,15
10	2-METILPENTANO	0,6752	333,41	330,48	335,15
11	3-METILPENTANO	0,6862	336,42	335,15	339,83
12	N-HEXANO	0,6654	341,88	339,83	344,50
13	3-METILCICLOPENTENO	0,8047	343,20	339,83	344,50
14	4-METILCICLOPENTENO	0,7964	348,30	344,50	349,18
15	2,2-DIMETILPENTANO	0,6958	352,30	349,18	353,85
16	BENZENO	0,8997	353,24	349,18	353,85
17	CICLOHEXANO	0,8166	353,88	353,85	358,53
18	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0,7274	354,01	353,85	358,53
19	3,3-DIMETILPENTANO	0,7241	359,21	358,53	363,20
20	1,1-DIMETILCICLOPENTANO	0,8167	361,00	358,53	363,20
21	3-METILHEXANO	0,6955	364,99	363,20	367,88
22	TRANS-1,2-DIMETILCICLOPENTANO	0,8098	365,00	363,20	367,88
23	1,5-DIMETILCICLOPENTENO	0,7684	368,64	367,88	372,55
24	N-HEPTANO	0,6757	371,60	367,88	372,55
25	METILCICLOHEXANO	0,7962	374,08	372,55	377,23
26	2,2,3,3-TETRAMETILBUTANO	0,7696	379,60	377,23	381,90
27	1-ETILCICLOPENTENO	0,7966	380,73	377,23	381,90
28	1-METILCICLOHEXENO	0,7880	383,20	381,90	386,58
29	TOLUENO	0,8628	383,78	381,90	386,58
30	3,3-DIMETILHEXANO	0,7217	385,12	381,90	386,58
31	2-METIL-3-ETILPENTANO	0,7312	388,81	386,58	391,25
32	3-METILHEPTANO	0,6967	392,09	391,25	395,93
33	3,3-DIMETILCICLOHEXENO	0,8587	393,46	391,25	395,93
34	CIS-1,4-DIMETILCICLOHEXANO	0,7334	397,60	395,93	400,60
35	N-OCTANO	0,6776	398,82	395,93	400,60
36	CIS-1,2-DIMETILCICLOHEXANO	0,7362	402,90	400,60	405,28
37	4-ETIL-2-METILHEXANO	0,7216	407,00	405,28	409,95
38	4-ETILCICLOHEXENO	0,8061	407,38	405,28	409,95
39	ETILBENZENO	0,8490	409,34	405,28	409,95
40	3-ETIL-2-METILHEXANO	0,7283	411,20	409,95	414,63
41	1,1-DIMETIL-2-ETILCICLOPENTANO	0,7917	412,20	409,95	414,63
42	M-XILENO	0,8351	412,27	409,95	414,63
43	3-METILOCTANO	0,6961	417,40	414,63	419,30
44	O-XILENO	0,8641	417,60	414,63	419,30
45	TERT-BUTILCICLOPENTANO	0,7810	419,15	414,63	419,30
46	2,2,3,5-TETRAMETILHEXANO	0,7344	421,60	419,30	423,98
47	CICLOOCTANO	0,8466	422,00	419,30	423,98
48	CUMENO	0,8417	425,56	423,98	428,65
49	2,3,3,5-TETRAMETILHEXANO	0,7417	426,30	423,98	428,65
50	1-METIL-1-ETILCICLOHEXANO	0,8158	426,46	423,98	428,65
51	4-PROPILHEPTANO	0,7110	430,70	428,65	433,33
52	CIS-1-METIL-2-ETILCICLOHEXANO	0,7527	430,29	428,65	433,33
53	N-PROPILBENZENO	0,8330	432,39	428,65	433,33
54	3,4,5-TRIMETILHEPTANO	0,7178	435,70	433,33	438,00
55	P-ETILTOLUENO	0,8371	435,20	433,33	438,00

Pode-se verificar que a base utilizada neste trabalho não possui componente real para o intervalo de temperatura de ebulição de 311,68 K até 316,32 K e, por isso, não foi possível selecionar algum componente para este intervalo.

Na segunda etapa do algoritmo não foi utilizada restrição de igualdade em relação às propriedades da mistura original e também todos os pesos da função objetivo estão zerados, exceto o peso ψ_1 que corresponde à parcela

$$\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2 \text{ da função objetivo.}$$

A composição proposta para a gasolina está apresentada na Tabela 4.17 e as propriedades de caracterização estão apresentadas na Tabela 4.18. A comparação da PEV calculada versus a experimental é apresentada na Figura 4.17 e a representação gráfica da composição está mostrada na Figura 4.18.

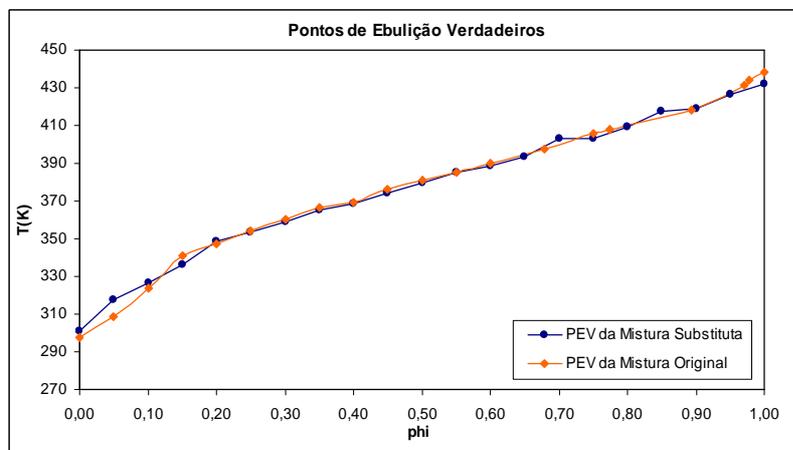


Figura 4.17: Comparação dos pontos de Ebulição dos Componentes Reais Selecionados versus a curva PEV Experimental para a Gasolina.

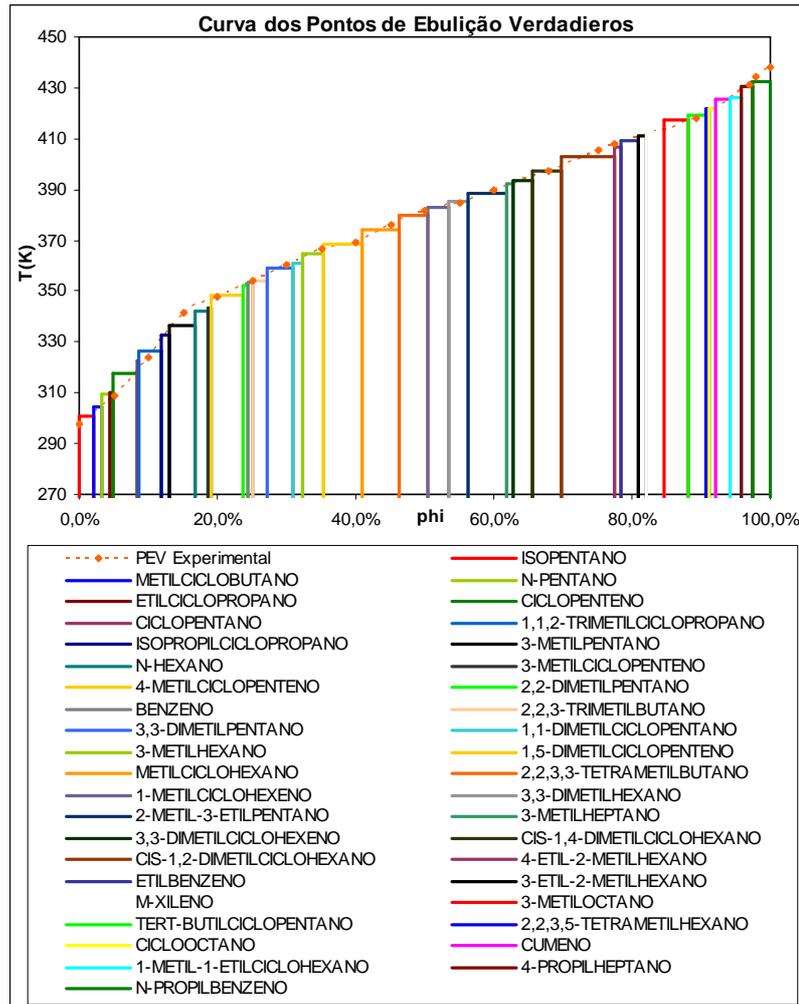


Figura 4.18: Representação gráfica da composição da mistura substituta para a Gasolina quando apenas a curva de destilação é considerada.

Pode-se avaliar como boa a aproximação da mistura substituta determinada pelo algoritmo no que diz respeito à curva de caracterização do ensaio de destilação ASTM D-2892. Mais propriedades de caracterização seriam necessárias para uma avaliação mais detalhada.

Tabela 4.17: Composição molar da mistura substituta.

Nº	Molécula	Composição Molar
1	ISOPENTANO	0,025700
2	METILCICLOBUTANO	0,015239
3	N-PENTANO	0,013274
4	ETILCICLOPROPANO	0,006368
5	CICLOPENTENO	0,055988
6	CICLOPENTANO	0,002803
7	1,1,2-TRIMETILCICLOPROPANO	0,039509
8	ISOPROPILCICLOPROPANO	0,015557
9	3-METILPENTANO	0,038896
10	N-HEXANO	0,018762
11	3-METILCICLOPENTENO	0,006527
12	4-METILCICLOPENTENO	0,058484
13	2,2-DIMETILPENTANO	0,006976
14	BENZENO	0,007721
15	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0,020703
16	3,3-DIMETILPENTANO	0,035678
17	1,1-DIMETILCICLOPENTANO	0,015806
18	3-METILHEXANO	0,026398
19	1,5-DIMETILCICLOPENTENO	0,060305
20	METILCICLOHEXANO	0,055504
21	2,2,3,3-TETRAMETILBUTANO	0,037225
22	1-METILCICLOHEXENO	0,033023
23	3,3-DIMETILHEXANO	0,024014
24	2-METIL-3-ETILPENTANO	0,046065
25	3-METILHEPTANO	0,008017
26	3,3-DIMETILCICLOHEXENO	0,028046
27	CIS-1,4-DIMETILCICLOHEXANO	0,036002
28	CIS-1,2-DIMETILCICLOHEXANO	0,066411
29	4-ETIL-2-METILHEXANO	0,006887
30	ETILBENZENO	0,027697
31	3-ETIL-2-METILHEXANO	0,008923
32	M-XILENO	0,025042
33	3-METIOCTANO	0,024957
34	TERT-BUTILCICLOPENTANO	0,021517
35	2,2,3,5-TETRAMETILHEXANO	0,002130
36	CICLOOCTANO	0,010348
37	CUMENO	0,019629
38	1-METIL-1-ETILCICLOHEXANO	0,014407
39	4-PROPILHEPTANO	0,009904
40	N-PROPILBENZENO	0,023560

Tabela 4.18: Dados de caracterização da Gasolina calculados a partir a mistura substituta.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa Específica (T=20°C)	755,4	kg/m ³
Massa Molecular Média	101,20	g/mol
API	27,72	-
PNA		
C _A	7,33	% (Mássica)
C _N	46,19	% (Mássica)
C _P	46,49	% (Mássica)

4.5 Conclusões Parciais

Segue abaixo algumas conclusões parciais sobre o capítulo em questão:

- Não foi possível a verificação da metodologia para a predição da curva PEV para misturas que se conhecem os componentes reais envolvidos e sua composição, porque dados experimentais no caso em que se conhece a curva PEV e a composição da mistura estudada são raros na literatura. Sugere-se a validação do método utilizando dados experimentais de uma curva PEV de uma mistura cuja composição seja conhecida;
- A base de componentes reais deve possuir componentes suficientes para representar a curva de destilação PEV através dos pontos de ebulição dos seus componentes em todo o intervalo de valores da curva PEV da mistura estudada, caso contrário a aproximação pode ficar comprometida;
- O método de determinação da mistura substituta se mostrou eficiente nos estudos de caso das seções anteriores, mesmo quando é utilizada apenas a curva PEV na sua estimativa;
- As propriedades da mistura substituta determinada pela metodologia apresentada neste trabalho apresentam uma maior afinidade com

as propriedades da mistura estudada quanto mais dados experimentais da mistura estudada forem utilizados no algoritmo;

- A aproximação da mistura estudada por uma mistura substituta é melhor quanto mais intervalos forem divididos a curva PEV experimental da mistura desconhecida, e conseqüentemente quanto mais componentes reais comporem a mistura substituta;
- Na segunda etapa do algoritmo de determinação da mistura substituta, não faz diferença utilizar a informação das propriedades globais como restrição da minimização ou como informação na

função objetivo no termo $\sum_{k=2}^{\Pi} \psi_k \left(\frac{|\zeta_k^{calculada} - \zeta_k^{experimental}|}{\zeta_k^{experimental}} \right)$.

Capítulo 5

Resolução do Problema de Estimação Dinâmica

Este capítulo utiliza o modelo matemático desenvolvido para o ensaio de destilação ASTM D-86 apresentado no capítulo 3 e a primeira etapa da metodologia de determinação da mistura substituta apresentada no capítulo 4 para compor uma nova metodologia de determinação da mistura substituta com componentes reais. Como o modelo para o ensaio ASTM D-86 é um modelo dinâmico, a determinação da composição se dará através de estimação de condição inicial do modelo dinâmico ou estimação dinâmica de parâmetros. Isto em substituição da técnica clássica que é baseada no ensaio D-2892 (PEV).

Esta inovação tem potencial de tornar mistura calculada com propriedades mais próxima da mistura original desconhecida.

Os resultados obtidos por esta nova metodologia mostram um avanço significativo em relação à metodologia apresentada no capítulo 4, porém com um esforço computacional muito maior.

5.1 Introdução

A caracterização de misturas multicomponentes e complexas, como os petróleos e suas frações, é etapa importante na aplicação dos cálculos cinéticos e termodinâmicos. Principalmente em projetos de equipamentos, sua operação,

simulação e otimização dos processos de uma refinaria de petróleo ou outro tipo de indústria que utilize algum tipo de mistura complexa (RIAZI, 2005).

No caso do petróleo e suas frações, é usual utilizar-se uma descrição molecular até componentes com cinco carbonos e para os compostos com número de carbonos acima de cinco utilizar a modelagem dos pseudo-componentes. Dependendo da acurácia necessária isso pode ser insuficiente, diminuindo a precisão das previsões e de projeto (ALBAHRI, 2006).

Idealmente, as propriedades dos combustíveis (frações de petróleo) são determinadas experimentalmente, em laboratório, utilizando amostras do líquido retirados do processo em estudo. Devido à impossibilidade de determinação da composição exata e do custo da determinação experimental, até pouco tempo atrás não havia interesse na composição destas misturas (FARAH, 2007a).

Tradicionalmente, os óleos e suas frações são caracterizados através de propriedades físicas globais, tais como a destilação ASTM D-86, °API, viscosidade, razão H/C do combustível, etc. Quando se faz necessário uma caracterização mais detalhada é realizada uma análise que classifica os componentes moleculares em parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos.

Determinadas aplicações de produtos químicos, em que a composição molecular do produto ou da matéria prima utilizada no processo pode ser requerida, por exemplo, o teor máximo de benzeno na gasolina, torna-se um grande desafio para as refinarias de petróleo. Uma vez que elas não têm considerado os seus produtos e a sua matéria prima uma mistura de componentes moleculares. Em vez disso, elas têm caracterizado, modelado e comercializado seus produtos como frações de volatilidade (por exemplo, gasolina, querosene, diesel e óleo combustível) ou por propriedades globais de mistura (FARAH, 2007a).

5.2 Nova Metodologia para Estimação da Mistura Substituta

Com o intuito de contribuir para a caracterização molecular de misturas complexas de maneira simples e sem custos elevados, o presente capítulo apresenta uma nova metodologia para estimar a composição da mistura substituta.

É utilizado o modelo sem balanço de energia da destilação ASTM D-86 através de estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial no simulador EMSO. Para os testes aqui apresentados foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura.

Esta nova metodologia pode ser separada em quatro etapas, sendo elas listadas abaixo:

- 1) Obtenção de dados experimentais da destilação ASTM D-86;
- 2) Conversão da curva de destilação experimental disponível, preferencialmente a ASTM D-86 para curva PEV através da metodologia desenvolvida por Riazi e Daubert (1986) e alterada por Daubert (1992) que passou a ser referência do API Technical Data Book;
- 3) Aplicação do método apresentado no capítulo 4 para obter os componentes puros e uma estimativa inicial da composição;
- 4) Estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial (composição da mistura substituta) utilizando o modelo sem balanço de energia no bloco 1 da destilação ASTM D-86;

Estas etapas serão apresentadas, nas seções que seguem, na forma de estudo de caso para facilitar a compreensão.

5.2.1 Primeira Etapa: Obtenção dos Dados Experimentais da Destilação ASTM D-86

Healy et al. (1959) publicaram dados experimentais sobre aproximadamente 30 frações de petróleo (curva ASTM D-86, °API, PVR, entre outros). Entre estas frações, está a chamada de *Light Reformate*, cujos dados estão apresentados na Tabela 5.1. Estes dados serão utilizados na apresentação desta nova metodologia na forma de estudo de caso.

Foram escolhidos estes dados, da fração *Light Reformate*, por terem sido utilizados por Albahri (2006) na apresentação do MECM (*molecularly-explicit characterization model*), um método de obtenção de mistura substituta utilizando um conjunto fixo de 68 componentes reais e baseado na minimização de uma função objetivo que utiliza dados experimentais de PVR, ASTM D-86 ou PEV e composição PNA.

Tabela 5.1: Dados experimentais para a amostra *Light Reformate* retirados da literatura (HEALY et al., 1959).

Propriedade	Unidade	Valor
°API	-	66,6
Pressão de Vapor Reid	psi	9,5
Destilação ASTM D-86		
IBP	°F	98
10% volumétrica evaporada	°F	130
30% volumétrica evaporada	°F	172
50% volumétrica evaporada	°F	198
70% volumétrica evaporada	°F	219
90% volumétrica evaporada	°F	245
EP	°F	278
Análise de tipo de Hidrocarboneto		
Olefinas	% volumétrica	0,9
Aromáticos	% volumétrica	20,3
Saturados	% volumétrica	78,8
ROM (D 357)		
0,0 ml TEL por galão	-	70,0
3,0 ml TEL por galão	-	88,3
MON (D 908)		
0,0 ml TEL por galão	-	72,3
3,0 ml TEL por galão	-	90,8

Na seção 5.3 deste capítulo serão comparados os resultados obtidos por este trabalho e os obtidos por Albahri (2006) utilizando o MECM.

5.2.2 Segunda Etapa: Conversão da D-86 para PEV

A conversão da curva da destilação ASTM D-86 para PEV deve ser realizada através da metodologia desenvolvida por Riazi e Daubert (1986) e alterada por Daubert (1992) que passou a ser referência do API Technical Data Book, que foi apresentada no capítulo 2 deste trabalho. Porém, o método a ser utilizado nesta

etapa é de escolha do usuário da metodologia. No estudo de caso apresentado aqui, utilizou-se o método mencionado.

Nesta etapa, deve-se lembrar que a formulação não é exata, portanto apresenta uma distorção considerada pequena para temperaturas inferiores a 315°C. Este desvio em relação aos valores reais não representa um grande desvio no resultado final do método, pois a curva PEV será utilizada apenas para determinar os componentes reais que serão os potenciais candidatos para a mistura substituta. A composição da mistura final será estimada utilizando-se diretamente os valores experimentais da curva ASTM D-86.

Abaixo, na Tabela 5.2, são apresentados os valores obtidos pela conversão da curva ASTM D-86 para a curva PEV da fração de petróleo chamada de *Light Reformate*.

Tabela 5.2: Curva PEV obtida pela conversão da curva da destilação ASTM D-86 para a fração *Light Reformate*.

Fração volumétrica (%)	Temperatura (K)
IBP	269,6
10	302,8
30	342,4
50	365,3
70	382,3
90	402,1
EP	423,9

5.2.3 Terceira Etapa: Determinando os Componentes Reais

Nesta etapa, foi utilizada a metodologia apresentada no Capítulo 4 para determinar os componentes reais que serão os candidatos a serem utilizados na mistura substituta, que terá a composição determinada na estimação de parâmetros.

Foram escolhidos na primeira fase do algoritmo 10 intervalos, calculados para variação de temperatura constante, e foi selecionado apenas um componente por intervalo. Conseqüentemente teremos no máximo 10 componentes reais na

mistura substituta, caso cada intervalo possua pelo menos um componente real para ser selecionado.

Para a seleção dos componentes reais para compor a mistura substituta foi utilizado somente a temperatura de ebulição com peso igual a 1 (um) no cálculo das diferenças ponderadas. Os componentes selecionados estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Componentes reais selecionados pelo algoritmo para compor a mistura substituta.

N°	Molécula	$\rho_{20^{\circ}C}$	M_w	T_b	Intervalo de Temperatura	
		(g/cm ³)	(g/mol)	(K)	Limite Inferior (K)	Limite Superior (K)
1	CICLOBUTENO	0,7689	54,09	275,8	269,63	285,06
2	1,1-DIMETILCICLOPROPANO	0,8014	70,13	294,9	285,06	300,49
3	N-PENTANO	0,6459	72,15	309,2	300,49	315,91
4	2,2-DIMETILBUTANO	0,6914	86,18	322,8	315,91	331,34
5	3-METILPENTANO	0,6862	86,18	336,4	331,34	346,77
6	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0,7274	100,20	354,0	346,77	362,20
7	1,5-DIMETILCICLOPENTENO	0,7684	96,17	368,6	362,20	377,62
8	3,3-DIMETILHEXANO	0,7217	114,23	385,1	377,62	393,05
9	1,3-DIMETILCICLOHEXENO	0,7813	110,20	401,4	393,05	408,48
10	3-ETILHEPTANO	0,6956	128,26	416,2	408,48	423,91

Para fim de comparação desta metodologia com a apresentada no Capítulo 4 será determinada a composição da mistura substituta através da aplicação da segunda etapa do algoritmo (capítulo 4). Nesta etapa do algoritmo, foi utilizada apenas uma restrição de igualdade em relação às propriedades da mistura original, a do $\%API$. Todos os pesos da função objetivo estão zerados, exceto o peso que corresponde à parcela $\sum_{i=1}^{I+1} (\Phi_{i-1}^R - \Phi_i^L)^2$ da função objetivo, com valor igual a unidade. Sendo assim, a composição da mistura substituta é apresentada na Tabela 5.4.

A curva predita pela simulação, no modelo da destilação ASTM D-86, para a composição da mistura substituta que é apresentada pela Tabela 5.4 será

comparada com os dados experimentais e outras curvas previstas por outras metodologias na seção 5.3 deste capítulo.

Tabela 5.4: Composição molar da mistura substituta determinada pela metodologia do capítulo 4.

Nº	Molécula	Fração Molar
1	CICLOBUTENO	0,057982
2	1,1-DIMETILCICLOPROPANO	0,007314
3	N-PENTANO	0,166993
4	2,2-DIMETILBUTANO	0,023763
5	3-METILPENTANO	0,139804
6	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0,155923
7	1,5-DIMETILCICLOPENTENO	0,096552
8	3,3-DIMETILHEXANO	0,263935
9	1,3-DIMETILCICLOHEXENO	0,004707
10	3-ETILHEPTANO	0,083027

5.2.4 Quarta Etapa: Estimação Dinâmica de Parâmetros

A estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial empregada para determinar a composição da mistura substituta foi realizada no simulador EMSO, utilizando o modelo sem balanço de energia no bloco 1 da destilação ASTM D-86 apresentada no capítulo 3 deste trabalho.

Como a estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial determina as propriedades da mistura ao longo do tempo, e não sobre outra variável, foi necessário parametrizar a fração volumétrica destilada em relação ao tempo, isto é possível, pois a taxa de condensação de líquido é fixada constante no valor de 4,5 ml/min, concordando com a normatização do experimento. Sendo assim, a equação de parametrização é mostrada abaixo:

$$t = 3333,33 \cdot \Phi \quad (5.1)$$

onde t é o tempo em s e Φ a fração volumétrica destilada sem unidades.

A Tabela 5.5 apresenta a correspondência entre o tempo (t), a fração volumétrica destilada e as propriedades utilizadas na estimação dinâmica, sendo que foi considerado para a mistura em todos os tempo o °API de 66,6.

Após a estimação dinâmica de parâmetros a nova composição para a mistura substituta é a apresentada na Tabela 5.6.

Tabela 5.5: Dados utilizados na estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial da fração de petróleo chamada de *Light Reformate que possui °API igual a 66,6*.

Fração volumétrica (%)	Tempo (s)	Temperatura (K)
IBP	0,0	309,82
10	133,3	327,59
30	400,0	350,93
50	666,7	365,37
70	933,3	377,04
90	1200,0	391,48
EP	1333,3	409,82

É possível observar que a composição apresentada na Tabela 5.6 é um pouco diferente da composição da mistura substituta obtida pela metodologia do Capítulo 4 deste mesmo trabalho.

Tabela 5.6: Composição molar da mistura substituta determinada pela metodologia apresentada neste capítulo.

N°	Molécula	Fração Molar
1	CICLOBUTENO	0,1111
2	1,1-DIMETILCICLOPROPANO	0,0226
3	N-PENTANO	0,0491
4	2,2-DIMETILBUTANO	0,0513
5	3-METILPENTANO	0,1675
6	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0,2118
7	1,5-DIMETILCICLOPENTENO	0,0139
8	3,3-DIMETILHEXANO	0,2961
9	1,3-DIMETILCICLOHEXENO	0,0006
10	3-ETILHEPTANO	0,0760

5.3 Comparação Entre Resultados de Diferentes Metodologias

Esta seção irá explorar as diferentes soluções para o problema de estimação da mistura substituta obtidas pelos métodos MECM (ALBAHRI, 2006), método apresentado no Capítulo 4 deste trabalho e a metodologia de estimação dinâmica de parâmetros (apresentada nesta seção).

A Figura 5.1 apresenta as curvas de destilação ASTM D-86 para a fração *light reformate* obtidas pela simulação das misturas substitutas no simulador EMSO, utilizando o modelo apresentado no capítulo 3 deste trabalho, determinadas pelas metodologias apresentadas neste trabalho, versus a curva dos dados experimentais. Podemos observar a curva obtida pela estimação dinâmica de condição inicial (a de cor verde) se aproxima mais dos dados experimentais (a de cor laranja) na região da fração de líquido destilado de 10% até 90%, do que a curva azul que foi obtida pela simulação da composição calculada pela metodologia do capítulo 4 no mesmo modelo.

A Tabela 5.7 apresenta os valores das $T_{i,ASTM D-86}$, tornando mais evidente a observação realizada no parágrafo anterior.

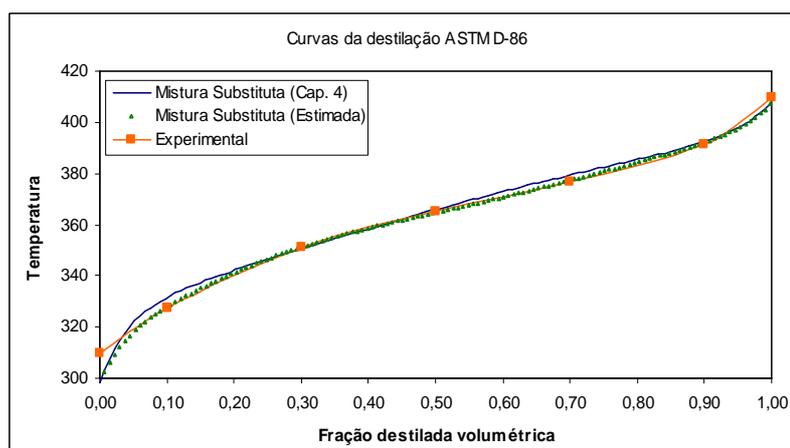


Figura 5.1: Comparação das curvas ASTM das misturas substitutas estimadas pelos diferentes métodos (Estimados Cap.5 e Cap. 4).

Tabela 5.7: Comparação dos valores obtidos pelos métodos de estimação de mistura substituta.

Fração volumétrica (%)	Dados Experimentais		Mistura Substituta (Estimada)		Mistura Substituta (Cap. 4)	
	$T_{i,ASTM}$ (K)	$T_{i,ASTM}$ (K)	Desvio (%)	$T_{i,ASTM}$ (K)	Desvio (%)	
IBP	309,8	300,9	-2,87%	301,4	-2,71%	
10	327,6	327,7	0,03%	331,4	1,16%	
30	350,9	350,9	0,00%	350,1	-0,23%	
50	365,4	364,9	-0,14%	366,0	0,16%	
70	377,0	377,3	0,08%	379,3	0,61%	
90	391,5	392,5	0,26%	392,9	0,36%	
EP	409,8	405,7	-1,00%	406,1	-0,90%	

Os parâmetros de caracterização foram estimados, a partir dos métodos apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho, para a fração de petróleo chamada *light reformat*, utilizando dados experimentais da literatura, dados obtidos pela simulação das misturas substitutas (Cap. 4 e Estimação Dinâmica) e comparados com os parâmetros apresentados por Albahri (2006). Estes parâmetros de caracterização estão apresentados na Tabela 5.8.

A revisão bibliográfica deste trabalho mostrou que para a estimação destas propriedades de caracterização são necessários apenas os valores das temperaturas características do ensaio da destilação ASTM D-86 ($T_{10\%,ASTM}$, $T_{30\%,ASTM}$, $T_{50\%,ASTM}$, $T_{70\%,ASTM}$ e $T_{90\%,ASTM}$) e a densidade à 60°F (ou 15,6°C). A partir disso, podemos concluir que o método de estimação que apresentar a melhor aproximação destes parâmetros em relação ao experimental terá a maior afinidade com a mistura original desconhecida.

Pode-se observar, na Tabela 5.8, que a mistura substituta calculada por estimação dinâmica de condição inicial apresenta as características mais próximas dos parâmetros estimados a partir de dados experimentais, isto se deve ao fato de que a estimação dinâmica tinha como objetivo aproximar a curva de destilação ASTM D-86 e o %API (ou a $d_{15,6/15,6^{\circ}C}$) dos valores experimentais.

Tabela 5.8: Parâmetros de caracterização da mistura substituta da fração de petróleo *light reformat*.

Parâmetros	Unidade	Estimados de Dados Experimentais	Mistura Substituta (Estimada)	Mistura Substituta (Cap. 4)	MECM (ALBAHRI, 2006)
°API	-	66,6	65,83	66,79	68,27
$d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}$		0,7143	0,7171	0,7136	0,7083
$PV_{37,8^{\circ}\text{C}}$	bar	0,695	0,514	0,509	0,703
PVR	bar	0,655	0,485	0,481	0,655
PEMC	K	360,4	360,6	362,0	355,8
PEMe	K	357,6	357,7	359,2	354,3
PEMV	K	362,5	362,7	363,9	357,3
PEMP	K	364,5	364,7	365,8	360,3
PEMM	K	354,7	354,7	356,5	352,8
k_w		12,12	12,07	12,15	12,18
M	g/mol	93,4	93,5	94,3	93,1
Índice de Refração	-	1,3973	1,3987	1,3971	1,3960
Fração de H	% mássica	15,31	15,23	15,35	15,07
$v_{98,9^{\circ}\text{C}}$	cSt	0,310	0,310	0,311	0,310
$v_{37,8^{\circ}\text{C}}$	cSt	0,464	0,470	0,465	0,490
Ponto de anilina	K	324,2	322,8	325,4	330,3
T _c	K	535,1	535,9	536,4	534,5
T _{pc}	K	529,8	530,4	531,4	528,0
P _{pc}	Bar	31,51	31,76	31,15	31,23
x_p (Riazi)	% molar	63,72	62,52	64,24	70,88
x_N (Riazi)	% molar	28,07	28,80	27,61	17,43
x_A	% molar	8,21	8,68	8,15	11,7
Fator acêntrico	-	0,4267	0,5346	0,5464	0,2850
Ponto de congelamento	K	170,9	170,6	172,0	168,45

5.4 Estimando a Composição de Mistura com Composição Conhecida

Para evidenciar o comportamento do método apresentado, nesta seção será apresentada a estimativa da composição dos componentes reais da mistura apresentada no Capítulo 3, combustível Synfuel.

A Tabela 5.9 apresenta a comparação da composição da mistura original versus a mistura estimada e a Figura 5.2 apresenta a curva ASTM D-86 simulada a partir a composição da mistura original, a curva da composição estimada e dados experimentais para a curva ASTM D86.

Tabela 5.9: Comparação da composição real e a composição estimada para o combustível sintético Synfuel.

Composição (% molar)	Composição <i>Experimental</i> (% molar)	Composição <i>Estimada</i> (% molar)	<i>Desvio</i> (%)
isopentano	22,11	23,16	-4,7%
ciclohexano	26,97	26,68	1,1%
Tolueno	17,64	16,86	4,4%
etilbenzeno	11,22	10,82	3,6%
2,2,4-trimetilpentano	15,67	15,60	0,4%
Naftaleno	0,79	2,05	-160,1%
n-decano	5,59	4,83	13,6%

Pode-se notar que a composição estimada é diferente da composição original. O desvio percentual em relação à composição original é pouco significativo para quase todos os componentes, exceto para o naftaleno e para o n-decano.

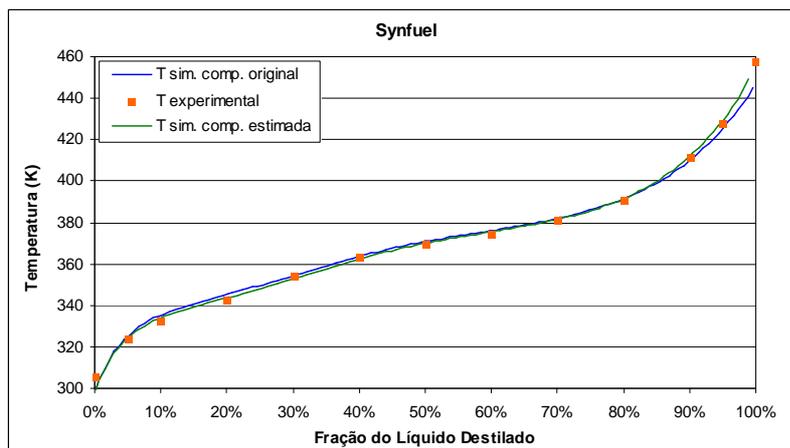


Figura 5.2: Comparação das curvas ASTM para as composições original e estimada para o combustível sintético Synfuel.

Verificando a Figura 5.2, percebe-se também que a curva de composição estimada se aproximou mais dos dados experimentais, conforme esperado. A região da curva entre 85% a 100% de fração de líquido destilado foi a que apresentou a maior alteração em relação à curva simulada com a composição original. Esta região da curva é a que possui maior contribuição dos componentes mais pesados, ou seja, os componentes que têm os maiores pontos de ebulição, o naftaleno e o n-decano, os mesmo que tiveram uma maior alteração percentual de composição.

5.5 Determinação de Misturas Substitutas de Outras Misturas

Nesta seção, serão apresentadas algumas curvas previstas através da metodologia descrita neste capítulo. Este resultado é comparado com a curva simulada utilizando a mistura substituta obtida pela metodologia apresentada no capítulo 4 e dados experimentais obtidos na literatura.

Para comparar as misturas substitutas (metodologia do capítulo 4 e deste capítulo) foi utilizado, para cada combustível, o mesmo conjunto de componentes reais, tanto na estimação de parâmetros quanto na simulação da curva. Os resultados estão mostrados nas figuras que seguem.

A Figura 5.3 apresenta as curvas previstas versus dados experimentais para a fração de petróleo *Light Naphtha Product*, cujos dados experimentais foram retirados da literatura (ALBAHRI, 2005). Pode-se observar que a metodologia apresentada neste capítulo (linha azul tracejada) se aproxima mais dos dados experimentais (losangos laranja) do que a curva gerada pela simulação da mistura substituta pelo método do capítulo 4 (linha verde contínua).

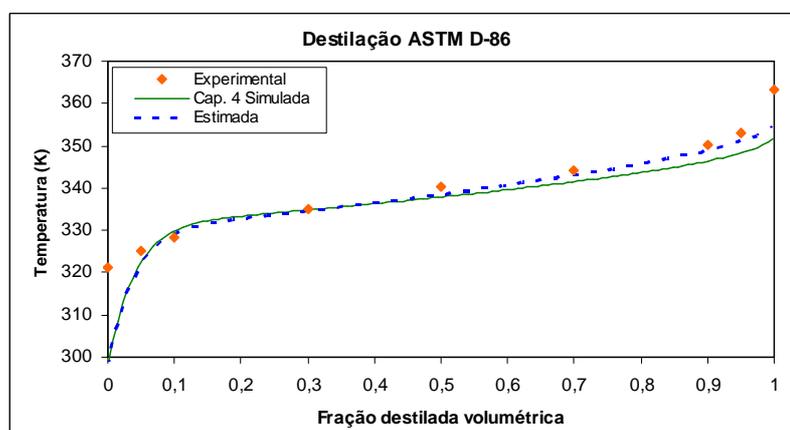


Figura 5.3: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para o combustível *Light Naphtha Product*.

A Figura 5.4 apresenta as curvas previstas versus dados experimentais para o combustível sintético *Indolene*, cujos dados experimentais foram retirados da literatura (GREENFIELD et al.,1998). Observa-se novamente que a metodologia apresentada neste capítulo (linha azul tracejada) se aproxima mais dos dados

experimentais (losangos laranja) do que a curva gerada pela simulação da mistura substituta pelo método do capítulo 4 (linha verde contínua).

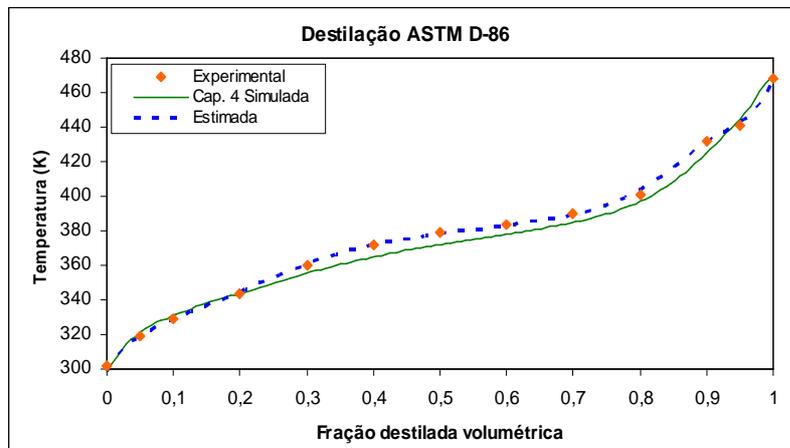


Figura 5.4: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para o combustível sintético *Indolene*.

A Figura 5.5 apresenta as curvas preditas versus dados experimentais para uma amostra de gasolina, cujos dados experimentais foram retirados da literatura (RŮŽIČKA JR. et al., 1986).

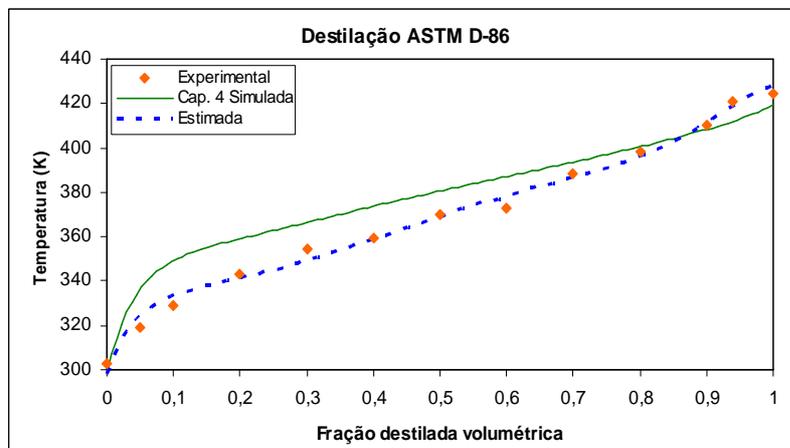


Figura 5.5: Comparação das curvas ASTM D-86 experimental e para as composições original e estimada para uma amostra de gasolina.

5.6 Conclusões Parciais

Segue abaixo algumas conclusões parciais sobre o capítulo em questão:

- A metodologia apresentada para determinação da composição da mistura substituta via estimação dinâmica de parâmetros é viável e obtém resultados melhores que as outras metodologias que foram comparadas neste trabalho;
- A mistura substituta determinada pela estimação dinâmica de parâmetros apresenta menor desvio em relação aos dados experimentais;
- Neste capítulo, ficou evidente que o modelo proposto para a mistura substituta pode ser melhorado para o intervalo inicial da destilação, de zero até 10% de fração volumétrica destilada, deste que o modelo para o ensaio da destilação ASTM D-86 (Capítulo 2) seja sofisticado suficiente para capturar o comportamento do ensaio nesta região.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Considerações Finais

Abaixo seguem listadas as considerações finais deste trabalho:

- A revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2 mostra claramente que as principais propriedades de frações de petróleo são a curva ASTM D-86 e a densidade à 60°F, e que a partir delas pode-se estimar uma série de outras propriedades de caracterização de fração e petróleos;
- É possível modelar-se o ensaio da destilação ASTM D-86, com índice diferencial igual a um, que represente satisfatoriamente dados experimentais deste experimento, contrariando alguns autores (BRUNO, 2006) e resolvê-lo em simuladores comerciais existentes no mercado;
- O modelo sem balanço de energia no bloco 1 do ensaio da destilação ASTM D-86 apresenta resultados idênticos ou muito próximos ao modelo com balanço de energia no bloco 1;

- A predição para a curva de destilação ASTM D-86 a partir dos modelos apresentados no capítulo 3 são melhores do que a predição através de métodos empíricos;
- O modelo sem balanço de energia no bloco 1 é resolvido mais rapidamente que o modelo com balanço de energia no bloco 1 nas mesmas condições de fator de convergência, integrador numérico e de tempo de experimento;
- Não foi possível a verificação da metodologia para a predição da curva PEV para misturas que se conhecem os componentes reais envolvidos e sua composição, pois dados experimentais em que se conhece a curva PEV e a composição da mistura estudada são raros na literatura. Sugere-se a validação do método utilizando dados experimentais de uma curva PEV de uma mistura cuja composição seja conhecida;
- A base de componentes reais deve possuir componentes suficientes para representar a curva de destilação PEV através dos pontos de ebulição dos seus componentes em todo o intervalo de valores da curva PEV da mistura estudada;
- O método de determinação da mistura substituta se mostrou eficiente nos estudos de caso das seções anteriores, mesmo quando é utilizada apenas a curva PEV na sua estimativa;
- As propriedades da mistura substituta determinada pela metodologia do capítulo 4 apresentada neste trabalho possuem uma maior afinidade com as propriedades da mistura estudada quanto mais dados experimentais da mistura estudada forem utilizados no algoritmo;
- Na segunda etapa do algoritmo de determinação da mistura substituta, não faz diferença utilizar a informação das propriedades

globais como restrição da minimização ou como informação na

função objetivo no termo $\sum_{k=2}^{\Pi} \psi_k \left(\frac{|\zeta_k^{calculada} - \zeta_k^{experimental}|}{\zeta_k^{experimental}} \right)$;

- A metodologia apresentada para determinação da composição da mistura substituta via estimação dinâmica de parâmetros é viável e obtém resultados melhores que as outras metodologias que foram comparadas neste trabalho.

6.2 Principais Contribuições deste Trabalho

Acredita-se que, com este trabalho, foi possível mostrar que é possível modelar-se o ensaio da destilação ASTM D-86 com índice diferencial igual a um, sendo assim solúvel pelos integradores disponíveis nos simuladores comerciais, sem utilizar artifícios matemáticos que tornam o modelo não confiável.

Contribuiu-se de maneira significativa com a teoria de determinação da mistura substituta, inicialmente apresentada por Ba et al. (2003), na formulação da função objetivo.

E para finalizar este trabalho, foi apresentada uma nova metodologia de determinação de mistura substituta utilizando estimação dinâmica de parâmetros iniciais (composição) com auxílio do modelo sem balanço de energia no bloco 1 do ensaio da destilação ASTM D-86; esta nova metodologia é de fácil aplicação e seus resultados foram melhores que outras metodologias com as quais os seus resultados foram comparados.

6.3 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para melhor aceitação pela comunidade científica e industrial dos modelos apresentados no capítulo 3, sugere-se que sejam realizados mais ensaios com misturas sintéticas de composição conhecida com um diferente número de componentes reais, determinado a sua curva PEV, a curva ASTM D-86 e a

densidade à temperatura de 60°F e comparado com simulações desta composição nos modelos desenvolvidos.

Com este mesmo propósito, pode-se aplicar as metodologias apresentadas nos capítulos 4 e 5 com os dados experimentais de novas misturas sintéticas e se comparar com a composição previamente conhecida, mostrando a acurácia destes métodos.

O modelo da destilação ASTM D-86 pode ser melhorado na região de 0 a 10% de líquido destilado, pois apresenta desvios significativos quando comparados com dados experimentais.

Para melhorar o algoritmo de determinação da mistura substituta, sugere-se o estudo de como seria possível fazer com que a metodologia apresentada no Capítulo 4 fosse capaz de determinar a melhor quantidade de componentes reais que pode representar a mistura, ao invés de ser arbitrado pelo usuário.

Referências Bibliográficas

ABBOT, M. M. et alli. A correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. **Can. J. Chem. Eng.** n. 49, p. 39-84. 1971.

ALBAHRI, T., RIAZI, M.R. & ALQATTAN, A. Analysis of quality of the petroleum fuels. **Journal of Energy and Fuels**, v. 17, n. 3, p. 689-693, 2003.

ALBAHRI, T. A. Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n 44, p. 9286, 2005.

ALBAHRI, T. A. Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions. **Fuel**. n 85, p. 748-754, 2006.

API TECHNICAL DATA BOOK. **American Petroleum Institute. Technical Data Book-Petroleum Refining**. 1997.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. **HYSYS process simulator V. 3.2 documentation**. Cambridge, MA. 2002.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. **Aspen Physical Properties System documentation**. Cambridge, MA. 2006.

AVAILLEE, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J.-N. Thermodynamic modeling for petroleum fluids II. Prediction of PVT properties of oils and gases by fitting one or two parameters to the saturation pressures of reservoir fluids. **Fluid Phase Equilibria**. n. 139, p. 171, 1997.

BA, A.; ECKERT, E.; VANĚK, T. Procedures for the selection of real components to characterize petroleum mixtures. **Chemical Papers**. n 57, p. 53, 2003.

BĚLOHLAV, Z.; ZÁMOSTNÝ, P.; HERINK, T.; ECKERT, E.; VANĚK, T. A novel approach for the prediction of hydrocarbon thermal cracking products yields from the substitute feedstock composition. **Chemical Engineering and Technology**. v. 28, p.1166, 2005.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1960.

BRASIL, N. I. **Introdução à Engenharia Química**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

BRIESEN, H.; MARQUARDT, W. An adaptive multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixture separation processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n. 42, p. 2334, 2003.

BRIESEN, H.; MARQUARDT, W. New approach to refinery process simulation with adaptive composition representation. **AIChE Journal**, n. 50, p. 633, 2004a.

BRIESEN, H.; MARQUARDT, W. Adaptive multigrid solution strategy for the dynamic simulation of petroleum mixture processes. **Computers and Chemical Engineering**, n. 50, p. 633, 2004b.

BRUNO, T. J. Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 1. A Composition-Explicit Approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. n. 45, p 4371, 2006.

BRUXEL, G; RIBEIRO, L. R.; PIMENTA, L. B.; FRAGA, M. F. Comparação dos Modelos de Equilíbrio e Não-Equilíbrio na Simulação de Colunas de Separação. Rio de Janeiro, 2007.

CERVANTES, A.; BIEGLER, L. T. Large-scale DAE optimization using a simultaneous NLP formulation. **AIChE Journal**, n. 44, p. 1038-1050, 1998.

ECKERT, E. Non-traditional characterization of petroleum mixtures in terms of selected components. **Collection of Czechoslovak Chemical Communication**, n. 64, p. 571, 1999. Disponível em: <<http://www.vscht.cz/uchi/procesy/>>.

ECKERT, E.; BĚLOHLAV, Z.; VANĚK, T.; ZAMOSTNÝ, P.; HERINK, T. ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data. **Chemical Engineering Science**. v. 62, p. 5021, 2007.

ECKERT, E., VANĚK, T. Simulation of separation columns using substitute mixtures. **Proceedings of the 30th international conference of SSCHE**, 2003. CD-ROM. Disponível em: <<http://www.vscht.cz/uchi/procesy/>>.

ECKERT, E.; VANĚK, T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes. **Computers and Chemical Engineering**, 2005a.

ECKERT, E.; VANĚK, T. Extended utilisation of the characterisation of petroleum mixtures based on real components. **Chemical Papers**. n. 59, p. 428, 2005b.

ECKERT, E.; VANĚK, T. Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions. **Chemical Papers**, v. 62, n. 1, 2008.

ECKERT, E.; VANĚK, T. Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions. **Chemical Papers**, v. 63, n. 4, p. 399, 2009.

EDMISTER & OKAMOTO. **Petrol Refiner**, v. 8, n. 38, p. 117-129, 1959.

FARAH, M. A. **Caracterização do Petróleo e Seus Produtos**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2007a.

FARAH, M. A. **Cálculos Fundamentais em Engenharia de Processamento**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2007b.

FOGLER, H. Scott. Elements of chemical reaction engineering. 3. ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

GREENFIELD, M. L.; LAVOIE, G. A.; SMITH, C. S.; CURTIS, E. W. Macroscopic model of the D86 fuel volatility procedure. **Society of Automotive Engineers** paper 982724. Warrendale, USA: SAE International, 1998.

HAIRER, E.; WANNER, G. **Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems**. Springer-Verlag, Berlin, 1996.

HEALY, W. C.; MAASSEN, C. W.; PETERSON, R. T. **A new approach to blending octanes**. American Petroleum Institute Division of Refining. v. 39, p. 132-192, 1959.

HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia Química Princípios e Cálculos**. Sexta Edição. Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro, 1998.

LAY, D. C. **Álgebra Linear e Suas Aplicações**. Segunda Edição. Editora Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro. 1999.

MAXWELL, J. B. **Data Book on Hydrocarbon: Application to Process Engineering**. New York, 1950.

McCABE, W.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 2000.

Oil and Gas Journal Data Book – 2000 Edition. PennWell, Tulsa, OK. 2000.

OTT, L. S.; SMITH, B. L.; BRUNO, T. J. Experimental test of the Sydney Young equation for the presentation of distillation curves. **Journal of Chemical Thermodynamics**. n 40 (9), p. 1352, 2008.

PETROTEST, 2010. Disponível em <http://www.petrotest.com/>. Acessado em: 24/02/2010.

PETROX. **Manual do Usuário**. Petrobras/Cenpes, 1996.

PROCESS SYSTEMS ENTERPRISE. **gPROMS System release 2.3.4 documentation**. London, 2004.

RÄTZSCH, M.; KEHLEN, H. Continuous thermodynamics of complex mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 225-234, 1983.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth Edition. McGraw-Hill, New York, 1987.

RIAZI, M. R. & DAUBERT, T. E. Prediction of molecular type analysis of petroleum fractions and coal liquids. **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, v. 25, n. 4, p. 1009-1015. 1986.

RIAZI, M. R. & DAUBERT, T. E. Characterization parameters for petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 755-759. 1987.

RIAZI, M. R., NASIMI, N. & ROOMI, Y. Estimating sulfur content of petroleum products and crude oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 11, p. 4507-4512. 1999.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. West Conshocken, Pennsylvania: ASTM, 2005.

RŮŽIČKA JR., V.; FRÝDOVÁ, R.; NOVÁK, J. Liquid-Liquid Equilibrium in Methanol + Gasoline Blends. **Fluid Phase Equilibria**. p. 27, v. 32, 1986.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. **Process Dynamics and Control**, 2. ed. New York: Wiley & Sons, 2003.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2000.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation, and Optimisation. **ESCAPE 13th**, p. 947-952, Elsevier Science Publishers, 2003.

SOARES, R. P. **Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2001.

VAKILI-NEZHAAD, G. R.; MODARRESS, H.; MANSOORI, G. A. Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions. **Chemical Engineering and Processing**. v. 40, p. 431–435, 2001.

VRTech. VRTherm: Manual do Usuário. 2008.

WATSON, K. M., NELSON, E. F. & MURPHY, G. B. Characterization of petroleum fractions. **Ind. Eng. Chem.** n. 27, p. 1460-1464, 1935.

WATSON, K. M. & SMITH, R. L. Boiling points and critical properties of hydrocarbon mixtures. **Ind. Eng. Chem.** n. 29, p. 14, 1937.

WAUQUIER, J. P. **Petroleum refining**, v. 1: Crude oil. Petroleum products. Process flowsheets. Paris: Editions Technip, 1995.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; GREGORY, L. R. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

WHITSON, C. H.; BRULÉ, M. R. **Phase Behavior**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, Inc., 2000.

Apêndice A

Propriedades de Frações do Petróleo, Suas Medidas e Estimações

A.1 Pontos de Ebulição Médios

Como visto, a destilação de uma fração de petróleo ocorre em uma faixa de valores de temperatura, sendo toda ela importante para caracterizar a mistura. Entretanto, quando se busca correlacionar a curva de destilação com outras propriedades da mistura, esta faixa representa um número de parâmetros muito grande para viabilizar a utilização direta desta propriedade como uma grandeza característica da fração. Assim, para superar esta dificuldade, utilizam-se pontos médios de ebulição especialmente formulados para este fim que, embora careçam de significado físico, são úteis para fins de correlação.

Os primeiros pontos de ebulição médios propostos foram os de Watson e Smith (1937), sendo ainda os mais importantes para a utilização nas correlações para previsão de propriedades, especialmente o ponto de ebulição médio mediano (*PEMe*) que será definido a seguir nesta seção. Originalmente criados sobre dados de destilação Engler, foram posteriormente aplicados sobre os dados da curva de destilação ASTM D-86. O primeiro destes pontos a ser criado foi o ponto de ebulição médio volumétrico (*PEMV*), definido pela equação A.1.

$$PEMV = \sum_{i=1}^n v_i T_i \tag{A.1}$$

onde, T_i é a temperatura de ebulição do componente i da mistura e v_i é a fração volumétrica recuperada do componente i a T_i .

Posteriormente, para melhor caracterizar as frações, foram criados os $PEMP$ (ponto de ebulição médio ponderal) e $PEMM$ (ponto de ebulição médio molar), definidos similarmente nas suas respectivas bases. Acrescentados a estes, temos o $PEMC$ (ponto de ebulição médio cúbico, em base volumétrica) e o $PEMe$ (ponto de ebulição médio mediano, média aritmética do $PEMM$ e do $PEMC$). Entretanto, para o uso nas correlações, todos estes pontos não são calculados pelas definições, mas através das correlações apresentadas a seguir pela equações A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6, do *API Technical Data Book (1997)*.

$$PEMV = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{90\%}}{5} \quad (\text{A.2})$$

$$PEMP = PEMV + \exp \left[-3,64991 - 0,02706 \cdot PEMV^{0,6667} + 5,16388 \left(\frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{80} \right)^{0,25} \right] \quad (\text{A.3})$$

$$PEMM = PEMV - \exp \left[-1,15158 - 0,01181 \cdot PEMV^{0,6667} + 3,70684 \left(\frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{80} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{A.4})$$

$$PEMC = PEMV - \exp \left[-0,82368 - 0,08997 \cdot PEMV^{0,45} + 2,45679 \left(\frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{80} \right)^{0,45} \right] \quad (\text{A.5})$$

$$PEMe = \frac{PEMM + PEMC}{2} \quad (\text{A.6})$$

onde, $T_{i\%}$ é a temperatura relativa aos $i\%$ recuperados pela destilação ASTM D-86, fornecido em $^{\circ}\text{C}$.

Alternativamente aos pontos de Watson, Maxwell (1950) propôs a sua versão de gráficos para calcular os pontos de ebulição médios, baseados em curvas de destilação PEV e adaptáveis por correlações próprias para o uso com a D-86. Seu $PEMV$ é calculado de maneira um pouco diferente do de Watson, utilizando as $T_{0\% PEV}$, $T_{50\% PEV}$ e $T_{100\% PEV}$ ou as $T_{10\% ASTM}$, $T_{50\% ASTM}$ e $T_{90\% ASTM}$ dependendo dos dados

disponíveis (Equação A.7). Os demais pontos partem do $PEMV$ e de seu gráfico, disponível na literatura.

$$PEMV_{Maxwell} = \frac{T_{0\% PEV} + 4T_{50\% PEV} + T_{100\% PEV}}{6} \text{ ou } \frac{T_{10\% ASTM} + 2T_{50\% ASTM} + T_{90\% ASTM}}{4} \quad (\text{A.7})$$

Os pontos de ebulição de Maxwell, é importante ressaltar, são de uso restrito para as correlações do mesmo autor, relacionadas no seu livro *Data Book on Hydrocarbons: Application to Process Engineering* (1950).

A.2 Pressão de Vapor e Pressão de Vapor Reid

A pressão de vapor (P_v) de uma substância é a pressão em que a uma dada temperatura se inicia a sua vaporização ou, de outra forma, é a pressão que deve ser exercida sobre o líquido para se evitar a sua vaporização a uma determinada temperatura (SMITH et al., 2000).

Já a Pressão de Vapor Reid (PVR) é definida como a pressão obtida em um ensaio no interior de um cilindro apropriado, à temperatura de 37,8 °C (100 °F), em uma condição intermediária de vaporização do derivado, o que representa simbolicamente uma relação volumétrica líquido/vapor de 4 para o GLP e de 1/4 para a gasolina. É uma medida de volatilidade, feita de acordo com a ASTM D-323 ou a D-1267, que indica a presença relativa de produtos leves, que refletem questões de emissões de hidrocarbonetos e de segurança. A PVR pode ser correlacionada com a verdadeira pressão de vapor da mistura e é usada para prever o desempenho de gasolinas e GLP's, além de servir como um teste de inspeção em óleos crus com API relativamente alto e para estimar perdas durante o enchimento ou esvaziamento de tanques (RIAZI, 2005).

A medição exata da PVR , conforme recomendada pela API Technical Data Book (1997), requer um tedioso procedimento com vários cálculos de flash através de uma equação cúbica de estado. Do mesmo modo, uma correlação simples para prevê-la não é uma tarefa simples, já que a pressão de vapor depende em muito dos tipos de constituintes que compõem a mistura. Farah (2007b) informa um método simples de se estimar a PVR , baseado apenas nas $T_{5\% ASTM}$ e $T_{20\% ASTM}$, mas é

um método gráfico e de fonte e faixa de validade desconhecidas. Riazi (2005) relaciona várias correlações, com dificuldades e precisões variáveis, e recomenda uma do *Oil and Gas Journal Data Book (2000)* pelo balanço entre elas:

$$PVR = P_{pc} \cdot \exp \left[-X \cdot \left(\frac{PEMe \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C}}{T_{pr}} \right) (1 - T_{pr})^5 \right] \quad (\text{A.8})$$

$$X = -276,7445 + 0,06444 \cdot PEMe + 10,0245 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} - 0,129 \cdot PEMe \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + \frac{9968,8675}{PEMe \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C}} + 44,6778 \cdot \ln PEMe + 63,6683 \cdot \ln d_{15,6/15,6^{\circ}C} \quad (\text{A.9})$$

$$T_{pr} = 311/T_{pc} \quad (\text{A.10})$$

onde T_{pc} e P_{pc} são a temperatura e a pressão pseudo-críticas, T_{pr} é a temperatura pseudo-reduzida. As temperaturas devem ser informadas em K e, as pressões, em bar.

Uma vez que as propriedades pseudo-críticas podem ser estimadas em função da densidade e das temperaturas de ebulição, estas são as únicas realmente necessárias para aplicar-se a fórmula. Esta correlação foi baseada em dados com PVR entre 0,0007 e 1,207 bar, $PEMe$ entre 32 e 221 °C e $d_{15,6/15,6^{\circ}C}$ entre 0,65 e 1,08, e o desvio médio foi de 0,061 bar (RIAZI, 2005).

A partir da PVR , é possível se estimar a pressão de vapor verdadeira (P_V) de naftas. O API Technical Data Book (1997) recomenda a seguinte Equação A.11.

$$\ln P_V = 2,219654081 - 1,08100387 \cdot \ln PVR + 0,771529931076 \cdot PVR + 0,008123688 \cdot T + \frac{-1557,335374 + 613,5624933 \cdot \ln PVR - 16,72285739 \cdot PVR^4}{T} \quad (\text{A.11})$$

onde P_V e PVR são fornecidas em bar e a T em K. Esta equação é válida entre os limites de $-18^{\circ}C < T < 49^{\circ}C$; $0,07 < PVR < 1,38$ bar e $0,01 < P_V < 1,65$ bar.

A.3 Massa Molar Média

Para frações leves e médias de petróleo, o API Technical Data Book (1997) recomenda o método de Riazi (2005), que estima a massa molar média (M) a partir do $PEMe$ e da densidade pela equação A.12.

$$M = 42,965 \cdot \left[\exp\left(2,097 \cdot 10^{-4} \cdot PEMe - 7,78712 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + 2,08476 \cdot 10^{-3} \cdot PEMe \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C}\right) \right] \cdot PEMe^{1,26007} \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C}^{4,98308} \quad (\text{A.12})$$

onde a $PEMe$ é dada em K e, a M , em kg/kmol. Este método é aplicável para M entre 70 e 700 kg/kmol, o que equivale aproximadamente à faixa de destilação de 27 a 570 °C e ao °API de 14,4 a 93. Para M abaixo de 300 kg/kmol, o desvio é cerca de 3,4%.

Outras correlações, como a de Winn e de Maxwell (RIAZI, 2005), estão disponíveis na literatura e se relacionam em gráficos com outras propriedades. Para frações mais pesadas (ou seja mais densas), a preferência é pelo método de Riazi, ou do API Technical Data Book (1997), podendo-se utilizar também o método de Hirschler, baseado na viscosidade (FARAH, 2007b).

A.4 Viscosidade Cinemática

A maioria das medidas de viscosidade segue as orientações da ASTM D-445, usando a força da gravidade para produzir um fluxo da amostra através de um pequeno tubo capilar chamado viscosímetro. A viscosidade cinemática (ν), medida em cSt (mm^2/s), e sempre informada em qual temperatura foi obtida, já que varia inversamente com ela. Normalmente, esta variação forma uma reta em um gráfico semi-logarítmico (RIAZI, 2005).

O ensaio de viscosidade é aplicável a todos os derivados de petróleo, com exceção do GLP e da gasolina. A viscosidade, além de ser indicativa da resistência ao escoamento dos produtos em geral, também é utilizada como referência para a facilidade de atomização ou nebulização dos derivados. Embora a propriedade mais adequada para esta última fosse a tensão superficial, devido à relativa dificuldade para se usar este ensaio em controle de qualidade, emprega-se a viscosidade para

este fim. As duas propriedades guardam boa correlação entre si, quando empregadas para produtos de mesma natureza química (FARAH, 2007b).

Nas análises laboratoriais da indústria, é comum se medir a viscosidade cinemática em duas temperaturas, 37,8 °C (100 °F) e 98,9 °C (210 °F), a partir das quais se podem estimar valores para qualquer temperatura com as cartas de viscosidade. Se estes valores não estiverem disponíveis, o que é mais comum para frações leves, eles podem ser estimados pelo método analítico de Abbot et al. (1971), recomendado pela API Technical Data Book (1997), que é uma regressão linear do nomograma de Watson (1935) e estão apresentadas abaixo pelas equações A.13 e A.14.

$$\begin{aligned} \log v_{37,8^{\circ}\text{C}} = & 4,39371 - 1,94733 \cdot K_{API} + 0,12769 \cdot K_{API}^2 \\ & + 3,2629 \cdot 10^{-4} \cdot API^2 - 1,18246 \cdot 10^{-2} \cdot K_{API} \cdot API + \\ & + \frac{0,171617 \cdot K_{API}^2 + (10,9943 + 9,50663 \cdot 10^{-2} \cdot API - 0,860218 \cdot K_{API}) \cdot API}{API + 50,3642 - 4,78231 \cdot K_{API}} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \log v_{98,9^{\circ}\text{C}} = & -0,463634 - 0,166532 \cdot API + 5,13447 \cdot 10^{-4} \cdot API^2 \\ & - 8,48995 \cdot 10^{-3} \cdot K_{API} \cdot API + \\ & + \frac{8,0325 \cdot 10^{-2} \cdot K_{API} + 1,24899 \cdot API + 0,19768 \cdot API^2}{API + 26,786 - 2,6296 \cdot K_{API}} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

onde K_{API} é o fator de Watson, conforme o API Technical Data Book (1997), e a viscosidade é dada em cSt. Estas correlações não podem ser aplicadas para frações pesadas e devem ser usadas com cuidado quando o K_{API} estiver fora da faixa de 10 a 12,5 e ou quando o %API estiver fora de 0 a 80. O erro médio está na faixa de 15 a 20% e elas funcionam melhor nas faixas de $0,5 < v_{37,8^{\circ}\text{C}} < 20$ cSt e $0,3 < v_{98,9^{\circ}\text{C}} < 40$ cSt.

A.5 Índice de Refração

A técnica para a determinação do índice de refração que toma a velocidade da luz no ar em um comprimento de onda específico e a compara com a velocidade na amostra testada. Normalmente, é testada conforme a ASTM D-1218. É um método que pode ser realizado em várias temperaturas e pode ser usado para

estimar a distribuição de moléculas nas famílias Parafínica, Naftênica e Aromática (PNA) em frações de petróleo (WAUQUIER, 1995).

Riazi e Daubert (1987) apresentaram a correlação mostrada pela equação A.15. Incluído no API Technical Data Book (1997), fornece uma precisão de 0,5% na estimativa do índice de refração a 20 °C ($n_{20^{\circ}C}$), para hidrocarbonetos com peso molecular de 70 a 300 kg/kmol. O parâmetro I é utilizado conjuntamente com a fórmula de Huang (Equação A.16) para se chegar ao resultado do índice de refração.

$$I = 2,34348 \cdot 10^{-2} \cdot \left[\exp \left(1,029 \cdot 10^{-4} \cdot PEMe + 2,468 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} - 1,0267 \cdot 10^{-3} \cdot PEMe \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} \right) \right] \cdot PEMe^{0,0572} \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C}^{-0,720} \quad (\text{A.15})$$

$$n_{20^{\circ}C} = \sqrt{\frac{I + 2I}{1 - I}} \quad (\text{A.16})$$

onde $PEMe$ é fornecido em K.

A.6 Ponto de Anilina

O ponto de anilina é definido como a mais baixa temperatura na qual anilina é solúvel em uma quantidade especificada da amostra. Esta medida é usada para determinar a solvência de hidrocarbonetos, e geralmente é realizada de acordo com a norma ASTM D-611. O ponto de anilina indica o grau de aromaticidade da fração, sendo maior quanto menor o teor de aromáticos, e pode ser usado para determinar a qualidade de ignição do óleo diesel.

Entre os métodos clássicos para se estimar o ponto de anilina (PA), o mais simples é a utilização do nomograma de Winn (1957), que o correlaciona com algumas outras propriedades. Algebricamente, o API Technical Data Book (1997) recomenda a seguinte equação:

$$PA = -969,65 - 0,139 \cdot PEMe + 72,851 \frac{PEMe^{1/3}}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} + 482,06 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} \quad (\text{A.17})$$

onde PA é dado em $^{\circ}C$ e $PEMe$ em K. Esta fórmula possui um erro médio de $2,3^{\circ}C$ e é válida para $40^{\circ}C < PA < 120^{\circ}C$, devendo ser usada com cuidado quando $PEMe > 398^{\circ}C$.

Albahri et al. (2003), recentemente, propôs outra correlação, relacionando o ponto de anilina com a aromaticidade da fração através do interseptus refração-densidade (R_i), com faixa de aplicação similar, mas de maior precisão:

$$R_i = n_{20^{\circ}C} - \frac{d_{20/4^{\circ}C}}{2} \quad (A.18)$$

$$PA = -9805,269 \cdot R_i + 711,85761 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + 9778,7069 \quad (A.19)$$

onde o PA é fornecido em $^{\circ}C$.

A.7 Ponto de Congelamento

O ponto de congelamento é a temperatura na qual os cristais de hidrocarbonetos, formados pelo resfriamento da amostra, desaparecem quando a mesma é sujeita a aquecimento, sob agitação constante. Normalmente realizada pela norma ASTM D-2386, este método é o mais preciso dos ensaios de escoamento comuns para combustíveis de petróleo (FARAH, 2007a), e o que simula melhor as condições de utilização em turbinas aeronáuticas.

O API Technical Data Book (1997) recomenda a seguinte equação para a estimativa do ponto de congelamento (PC):

$$PC = -1601,16 + 1014,44 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + 82,78 \frac{PEMe^{1/3}}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} - 0,135 \cdot PEMe \quad (A.20)$$

onde PC é dado em $^{\circ}C$ e $PEMe$ em K. Esta fórmula foi avaliada para as faixas de $-95,4^{\circ}C < PC < 10,2^{\circ}C$; $0,74 < d_{15,6/15,6^{\circ}C} < 0,90$ e $-129,6^{\circ}C < PEMe < 354,6^{\circ}C$.

A.8 Poder Calorífico

O poder calorífico corresponde à entalpia da reação de combustão de uma unidade de massa de uma substância. A entalpia ou calor de reação é definida

como a diferença entre as entalpias ou calores de formação dos produtos e reagentes nas condições de pressão e temperatura em que esse grupo se encontra.

$$\Delta H_R^* = \sum_p w_p \Delta H_{f,p}^* - \sum_r w_r \Delta H_{f,r}^* \quad (\text{A.21})$$

onde, ΔH_R^* é a entalpia da reação nas condições de referência, $\Delta H_{f,p}^*$, $\Delta H_{f,r}^*$ são entalpia de formação dos produtos e reagentes nas condições de referência a partir dos seus elementos no estado padrão a 25 °C, respectivamente. w_p e w_r são as frações ponderal dos produtos e reagentes, respectivamente.

Para a combustão de um produto contendo C, H, S com ar (O_2 e N_2), considerando-se os reagentes na temperatura inicial de 25 °C e os produtos (CO_2 , H_2O , SO_2 e N_2) à temperatura final também de 25 °C podem ser definidas duas grandezas (SMITH et al., 2000):

- **Poder calorífico superior (PCS, ΔH_s):** Quantidade de calor liberada, a volume constante, quando uma unidade de combustível é queimada com oxigênio, em ambiente de volume constante, calculada com a água gerada na forma líquida.
- **Poder calorífico inferior (PCI, ΔH_i):** Quantidade de calor liberada, a pressão constante, quando uma unidade de combustível é queimada a pressão constante de 0,1 MPa (1 atm), calculada considerando-se todos os produtos gasosos. Na quase totalidade dos equipamentos industriais, a temperatura de saída dos gases é superior a 100 °C, e a água sai no estado de vapor, de modo que o PCI se torna mais representativo.

O poder calorífico pode ser determinado através de uma bomba calorimétrica, ASTM D-2382, ou, o que é mais comum, através de correlações envolvendo a densidade (°API) e o ponto de anilina.

Riazi (2005) apresenta uma fórmula simples para o cálculo do PCI de combustíveis pesados e frações de petróleo em geral, sem uma faixa de validade ou precisão definida:

$$PCI = 55,5 - 14,4 \cdot d_{15,6/15,6}^C - 0,32 \cdot S\% \quad (\text{A.22})$$

onde $S\%$ é o teor percentual de enxofre em massa e o PCI é fornecido em kJ/g.

Já o API Technical Data Book (1997) apresenta outra fórmulação:

$$PCI = [16,796 + 54,5 \cdot API - 0,217 \cdot API^2 - 0,0019 \cdot API^3] [1 - 0,01 \cdot (H_2O\% + S_e\% + Inertes_e\%)] + 40,5 \cdot S_e\% - 10,53 \cdot H_2O\% \quad (\text{A.23})$$

$$S_e\% = S\% - (0,0015 \cdot API^2 - 0,1282 \cdot API + 2,9479) \quad (\text{A.24})$$

$$Inertes_e\% = Inertes\% - (0,0002 \cdot API^2 - 0,0233 \cdot API + 1,1396) \quad (\text{A.25})$$

onde o PCI é fornecido em Btu/lb, $H_2O\%$ é o teor percentual de água em massa, e $S_e\%$ e $Inertes_e\%$ são os teores percentuais em massa de enxofre e inertes descontando-se as médias dos petróleos de onde a correlação foi avaliada. Estas médias estão dispostas na forma de uma tabela no API Technical Data Book (1997), mas podem ser transformadas algebricamente, resultando nas duas últimas equações (equação A.24 e A.25). O desvio médio encontrado para este método foi de 205 Btu/lb (476 kJ/kg).

Por fim, Farah (2007b) apresenta duas formulações para predizer o PCI de combustíveis leves, mas adaptadas especificamente para a gasolina e ao querosene de aviação:

$$PCI_{gasolina} = (5528,73 - 92,6499 \cdot A\% + 10,1601 \cdot PEMV + 0,314169 \cdot A\% \cdot PEMV) \cdot d_{15,6/15,6} + 0,0791707 \cdot A\% - 0,00944893 \cdot PEMV - 0,000292178 \cdot A\% + 35,9936 \quad (\text{A.26})$$

$$PCI_{querosene} = (41,6796 + 2,5407 \cdot 10^{-4} \cdot API \cdot PA)(1 - 0,01 \cdot S\%) + 0,1016 \cdot S\% \quad (\text{A.27})$$

onde os PCI são fornecidos em MJ/kg, $A\%$ é o teor percentual de aromáticos em volume, $S\%$ é o teor percentual de enxofre em massa e o $PEMV$ e o PA são dados em $^{\circ}\text{F}$.

A.9 Relação Carbono/Hidrogênio e Teor de Hidrogênio

Conhecendo-se a relação C/H e a percentagem de contaminantes (enxofre, nitrogênio, oxigênio), pode-se calcular as percentagens de carbono e hidrogênio em massa na fração. O já mencionado nomograma de Winn é uma forma de se obter esta estimativa facilmente, embora de modo gráfico. Outro método, algébrico, é apresentado em Farah (2007b):

$$C/H = 60,3661 \frac{(d_{15,6/15,6^{\circ}C})^{2,1797}}{(PEMe)^{0,293}} \quad (\text{A.28})$$

onde C/H está em relação mássica e o $PEMe$ é dado em K.

Riazzi (2005) apresenta alguns métodos para estimar o teor de Hidrogênio nas frações de petróleo. A correlação abaixo é conhecida como Método de Goossens' e foi desenvolvida a partir de dados de 61 frações de petróleo e apresenta coeficiente de correlação de 0,999 e desvio médio de 3%:

$$\%H = 30,346 + \frac{82,952 - 65,341 \cdot n_{20^{\circ}C}}{d_{20/4^{\circ}C}} - \frac{306}{Mw} \quad (\text{A.29})$$

onde $\%H$ é o teor de hidrogênio, Mw é a massa molar, $n_{20^{\circ}C}$ é o índice de refração e $d_{20/4^{\circ}C}$ é a densidade da fração, ambos a 20°C. Esta correlação é válida para intervalos de massa molar entre 84 e 459 g/mol, ponto de ebulição entre 60 e 480°C, índice de refração entre 1,38 e 1,51 e teor de hidrogênio entre 12,2 e 15,6% em massa.

A.10 Teor de Nitrogênio

O teor de nitrogênio é determinado normalmente pela ASTM D-3228 ou pela D-4629, sua importância é devida principalmente pela preocupação contra o envenenamento dos catalisadores que pode ser produzido por compostos de nitrogênio. Neste método, cortes do destilado são analisados por combustão oxidativa ou detecção de luminescência química. Óleos crus, resíduos atmosféricos e de vácuo são analisados pela metodologia de Kjeldahl, um método que exige

bastante mão-de-obra através de etapas de digestão, destilação e titulação (RIAZI, 2005).

Os compostos nitrogenados existentes no petróleo podem ser divididos em básicos (piridinas, quinolinas) e não-básicos (pirróis, indóis, carbazóis). Além do envenenamento dos catalisadores que estes compostos podem causar, eles podem ainda dar coloração aos derivados por oxidação e formar depósitos, por aquecimento (FARAH, 2007a).

O teor de nitrogênio de óleos crus varia de 0,01 to 0,9% em massa, e a maioria dos compostos que contêm nitrogênio possui pontos de ebulição acima de 400 °C. Estes compostos estão geralmente dentro do grupo aromático (RIAZI, 2005). O teor real de nitrogênio de cada fração depende muito do teor no petróleo original e da distribuição de ponto de ebulição dos compostos nitrogenados, que como indicado, varia muito de óleo cru para óleo cru e é difícil de correlacionar com outras propriedades. Desta maneira, a maioria das correlações propostas procura apenas prever o teor de nitrogênio nas frações em função do cru, e não servem para produtos finais.

A.11 Teor de Enxofre

O teor de enxofre de óleos crus geralmente está na faixa de 0,1 a 5,0% em massa, sendo normalmente medido por técnicas de raios-X como a ASTM D-4294 ou a D-5291. Estes métodos possuem boa acuracidade em grandes faixas de teor de enxofre, assim permitindo que a análise seja completada em até 5 minutos. Amostras com teores de enxofre consideravelmente maiores do que 5% são medidas por técnicas como a D-1552 ou a D-1266, por combustão; já para níveis extremamente baixos, emprega-se a D-5453, que é uma técnica de fluorescência (RIAZI, 2005). Embora todos estes métodos sejam bastante robustos, os resultados podem apresentar grandes desvios se não houver uma amostra representativa do petróleo ou fração estudado. Óleos crus são classificados como “doces” ou “amargos” em função da quantidade de sulfeto de hidrogênio dissolvida (abaixo ou acima, respectivamente, de 0,05 ft³ H₂S/100 gal). Outra classificação é em baixo ou alto teor de enxofre (menor ou maior que 1% em massa, respectivamente).

O enxofre ocorre no petróleo nas seguintes formas: mercaptanas, sulfetos, polissulfetos, em anéis, moléculas policíclicas contendo também N e O, ácido sulfídrico e, mais raramente, na forma elementar (FARAH, 2007a). Enquanto que o H₂S e o enxofre elementar são responsáveis pela corrosividade do petróleo, os compostos sulfurados são, de modo geral, veneno de catalisadores, tóxicos e produzem por combustão SO₂ e SO₃, grandes agentes de poluição ambiental.

Assim, como para o nitrogênio, o teor de enxofre de uma fração depende muito da distribuição dos pontos de ebulição dos compostos sulfurados e do seu teor no petróleo estudado. Entretanto, a sua presença é mais previsível em função de algumas das propriedades de composição, havendo uma correlação apresentada por Riazi et al. (1999), baseada em uma média de petróleos do mundo:

$$M < 200 \text{ kg/kmol: } S\% = 177,448 - 170,946 \cdot R_i + 0,2258 \cdot m + 4,054 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \quad (\text{A.30})$$

$$M \geq 200 \text{ kg/kmol: } S\% = -58,02 + 38,463 \cdot R_i - 0,023 \cdot m + 22,4 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \quad (\text{A.31})$$

$$m = M \cdot (n_{20^\circ C} - 1,475) \quad (\text{A.32})$$

$$R_i = n_{20^\circ C} - \frac{d_{20/4^\circ C}}{2} \quad (\text{A.33})$$

A.12 Capacidade calorífica

Entre as diversas equações empíricas propostas para se estimar a capacidade calorífica de frações líquidas de petróleo (C_{pL}), ambas a ASTM e a API Technical Data Book (1997) recomendam equações de Lee e Kesler, embora não as mesmas. A ASTM recomenda a seguinte formulação:

$$C_{pL} = a \cdot (b + c \cdot T) \quad (\text{A.34})$$

$$a = 1,4651 + 0,2302 \cdot K_{API} \quad (\text{A.35})$$

$$b = 0,306469 - 0,16734 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \quad (\text{A.36})$$

$$c = 0,001467 - 0,000551 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \quad (\text{A.37})$$

onde T é dada em K e C_{pL} em $\frac{J}{g \cdot K}$. Ela é válida entre $145 \text{ K} < T < 0,8T_C$, onde T_C é a temperatura crítica e possui precisão de cerca de 5%.

Já a recomendação da API Technical Data Book (1997) é pela seguinte formulação, válida para temperaturas pseudo-reduzidas abaixo de 0,85:

$$C_{pL} = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2 \quad (\text{A.38})$$

$$A_1 = -4,90383 + (0,099319 + 0,104281 \cdot d_{15,6/15,6^\circ\text{C}}) \cdot K_{API} + \left(\frac{4,81407 - 0,194833 \cdot K_{API}}{d_{15,6/15,6^\circ\text{C}}} \right) \quad (\text{A.39})$$

$$A_2 = (7,53624 + 6,214610 \cdot K_{API}) \cdot \left(1,12172 - \frac{0,27634}{d_{15,6/15,6^\circ\text{C}}} \right) \cdot 10^{-4} \quad (\text{A.40})$$

$$A_3 = -(1,35652 + 1,11863 \cdot K_{API}) \cdot \left(2,9027 - \frac{0,70958}{d_{15,6/15,6^\circ\text{C}}} \right) \cdot 10^{-7} \quad (\text{A.41})$$

onde T é dada em K e a C_{pL} em $\frac{J}{g \cdot K}$.

A equação de Lee e Kesler para o cálculo da capacidade calorífica de vapores, entretanto, envolve a participação de um grupamento adimensional para quantificar o efeito da pressão, que é calculado em função das coordenadas pseudo-reduzidas e do fator acêntrico. Embora existam formulações algébricas para estes parâmetros, o método destes autores se vale de tabelas e é mais trabalhoso. Neste caso, uma correlação bem mais simples, embora um pouco menos precisa, é a de Watson e Fallon (1944) (FARAH, 2007b):

$$C_{pV} = (0,0450 \cdot K_W - 0,233) + (0,440 + 0,0177 \cdot K_W) 10^{-3} \cdot T - 0,1539 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (\text{A.42})$$

onde T é dada em $^\circ\text{F}$ e C_{pV} em $\text{Btu}/\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}$. K_W é o fator de Watson, lembrando que este deve ser calculado a partir do *PEMC*.

A.13 Número de Octano

O número de octano corresponde à porcentagem volumétrica de iso-octano, em uma mistura com n-pentano, que queima por detonação com a mesma intensidade sonora produzida pela amostra, quando comparados por um método padrão. A tendência à detonação depende da temperatura, pressão e composição da mistura ar-combustível, que por sua vez dependem de muitos fatores, entre os quais o projeto da máquina, sua manutenção e operação. Assim, para que este método seja representativo, torna-se necessário efetuar-lo em um motor padrão e sob determinadas condições operacionais (RIAZI, 2005).

A “combustão normal” é definida como o processo que se inicia somente pela centelha da vela e no qual a frente de chama move-se através da câmara de forma homogênea e à velocidade uniforme (FARAH, 2007b). Já a “combustão anormal” ocorre pela queima antecipada de compostos que não resistem à elevada temperatura e pressão do cilindro, sendo indesejável por submeter as peças a esforços desproporcionais e reduzir a eficiência do ciclo Otto. A importância do Número de Octano, então, vem da sua medida da qualidade anti-detonante de um combustível, fundamental para o seu bom desempenho nestes motores.

Entre os ensaios existentes para a determinação do Número de Octano, destacam-se o **Método Motor (MON)** e o **Método Pesquisa (Research, RON)**. O primeiro é mais representativo para condições severas de operação do motor (altas velocidades ou rotações), enquanto que o segundo representa melhor condições mais brandas. Desta forma, somente os dois métodos juntos fornecem informações suficientes sobre a qualidade anti-detonante do produto, o que é uma tendência mundial na medida desta propriedade (FARAH, 2007a). Como regra geral, o Número de Octano diminui na seqüência aromáticos > naftênicos > parafínicos e, dentro destes últimos na seqüência iso-parafínicos > n-parafínicos e também cadeias menores > cadeias maiores.

Cada substância de uma mistura possui o seu número de octano. Assim, para uma dada fração de petróleo, sabendo-se a sua composição PIONA (parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e o número de octano médio de cada grupo, pode-se calcular também o da mistura. Riazzi (2005)

apresenta um método de cálculo baseado em dados do API Technical Data Book (1997).

$$RON_i = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 + e_i \cdot T^4 \quad (\text{A.43})$$

onde:

$$T = (PEMe - 273,15)/100 \quad (\text{A.44})$$

Utilizando-se o $PEMe$ da mistura (em K), calcula-se o RON apropriado para cada grupo de hidrocarbonetos com a Tabela A.1 e a Equação A.43. Estes valores são então somados proporcionalmente a sua composição na fração, de acordo com a Equação A.45.

Tabela A.1: Coeficientes para a estimação do RON pela Equação 2.31 (RIAZI, 2005).

Família de hidrocarbonetos (<i>i</i>)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
n-parafinas	92,809	-70,97	-53	20	10
iso-parafinas					
2-metil-pentanos	95,927	-157,53	561	-600	200
3-metil-pentanos	92,069	57,63	-65	0	0
2,2-dimetil-pentanos	109,38	-38,83	-26	0	0
2,3-dimetil-pentanos	97,652	-20,8	58	-200	100
naftênicos	-77,536	471,59	-418	100	0
aromáticos	145,668	-54,336	16,276	0	0

$$RON = x_{NP}RON_{NP} + x_{IP}RON_{IP} + x_O RON_O + x_N RON_N + x_A RON_A \quad (\text{A.45})$$

Olefinas geralmente não aparecem em quantidades significativas nos produtos finais, mas se for este o caso, o RON_O deverá ser estimado pelo tipo de olefina presente. Se não se souber a distribuição de iso-parafinas da fração, pode-se utilizar um valor médio entre os fornecidos. A precisão deste método depende, portanto, da quantidade de dados experimentais disponíveis, uma vez que, na falta deles, mesmo a distribuição PNA pode ser estimada (com $x_O = 0$ e $x_{NP} = x_{IP} = x_P/2$), como será visto a seguir (RIAZI, 2005).

A.14 Constituição dos Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por carbono e hidrogênio, cujas quantidades variam pouco em termos relativos, produzindo pequenas diferenças em termos médios. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos e de seus derivados. Os hidrocarbonetos compõem mais de 90% da massa do petróleo e podem ser divididos em diferentes classes, comentadas a seguir (WAUQUIER, 1995).

- **Parafínicos (ou alcanos):** De fórmula geral C_nH_{2n+2} , os alcanos são hidrocarbonetos saturados de cadeia normal ou ramificada, conhecidos na indústria do petróleo como parafínicos por serem os principais constituintes da parafina. No petróleo, encontram-se hidrocarbonetos parafínicos normais e ramificados, desde o metano até compostos com mais de 40 átomos de carbono. Os normais parafínicos usualmente representam cerca de 15 a 20% do óleo cru, variando no entanto entre limites bastante amplos, de 3 a 35%. Nas frações leves, os parafínicos são os constituintes majoritários, cerca de 60 a 90% da nafta (FARAH, 2007a). Dentre os iso-parafínicos, predominam os com grau de ramificação de 2 a 4, que são constituintes importantes da gasolina. Sua maior concentração está na faixa do C_6 ao C_{11} (FARAH, 2007a).

- **Naftênicos (ou cicloalcanos):** De fórmula geral C_nH_{2n} , são hidrocarbonetos saturados contendo uma ou mais cadeias cíclicas. O nome “naftênicos” vem de a sua presença no petróleo ocorrer a partir da fração de petróleo da nafta. Seu teor no produto pode variar cerca de 20 a 40% em volume no petróleo. As estruturas naftênicas básicas existentes no petróleo são as do ciclo-pentano e ciclo-hexano e seus derivados, com ocorrência mínima de ciclo-butano. Compostos naftênicos com 1, 2 ou 3 ramificações parafínicas são os principais constituintes das frações leves de vários tipos de óleo cru acima de 80 °C de ponto de ebulição (FARAH, 2007a).

- **Aromáticos:** São aqueles que contêm de 1 a 5 anéis benzênicos e cadeias curtas. Sua composição no petróleo pode variar bastante no óleo, sendo no máximo cerca de 20% na nafta, entre 20 e 30% no querosene e podendo atingir

valores mais elevados nas frações mais pesadas. Entre os tipos mono-aromáticos (com apenas um anel benzênico na molécula), os alquil-benzênicos são os maiores constituintes, entre eles os toluenos e xilenos. Para os tipos poli-aromáticos, os anéis podem estar ligados de forma isolada, conjugada ou condensada, com destaque para os alquil-naftalenos (FARAH, 2007a).

- **Nafteno-aromáticos:** São hidrocarbonetos mistos, contendo simultaneamente núcleos aromáticos e naftênicos. São os maiores constituintes das frações mais pesadas, com uma fórmula molecular geral variando de C_nH_{2n-8} a C_nH_{2n-18} (FARAH, 2007a).

- **Olefínicos (ou alquenos):** São hidrocarbonetos insaturados não-cíclicos, de cadeia normal ou ramificada, que se destacam pela presença de ligações duplas em cadeias abertas. Estão presentes em quantidade quase desprezível no petróleo cru, mas podem ser formados em quantidades consideráveis em parte dos processos petroquímicos, como o craqueamento catalítico (FARAH, 2007a).

O comportamento dos hidrocarbonetos é traduzido por diferentes propriedades e, mesmo entre hidrocarbonetos de mesmo número de átomos de carbono, as propriedades podem variar consideravelmente em função da família a que pertencem. As Tabelas A.2 e A.3 ilustram como cada família influencia as propriedades da mistura final.

Tabela A.2: Comparação de propriedades entre hidrocarbonetos de mesmo número de átomos de carbono (FARAH, 2007a).

iso-parafínicos	n-parafínicos	naftênicos	aromáticos
ponto de ebulição, densidade → maior			
maior ← peso molecular, saturação			

Tabela A.3: As principais famílias de hidrocarbonetos (FARAH, 2007a).

Propriedade	Saturados			Insaturados	
	Cadeia aberta		Cadeia fechada	Cadeia aberta	Cadeia fechada
	Normal (n-parafínicos)	Ramificada (iso-parafínicos)	naftênicos	Com uma ou mais duplas ligações (olefinas)	Com anéis benzênicos (aromáticos)
Massa específica	baixa	baixa	média	baixa	elevada
Número de octano	baixo	alto	médio	alto	muito alto
Ponto de congelamento	alto	-	baixo	-	muito baixo
Varição da viscosidade com a temperatura	pequena	pequena	média	-	grande
Craqueamento	fácil	fácil	razoável	fácil	difícil
Resistência à oxidação	boa	boa	boa	má	boa

A determinação da composição química das frações e derivados de petróleo se torna cada vez mais difícil quanto maior o seu ponto de ebulição, pois mais complexa se torna a sua composição. Frações com ponto de ebulição de até 130 °C, na faixa das naftas leves, podem ser facilmente determinadas por cromatografia gasosa; acima deste ponto, para naftas pesadas, costuma-se optar pela sua separação em grupos de compostos, conhecida como cromatografia gasosa PIONA (parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos). Combinando-se a técnica com a espectrometria de massa, é possível se obter uma composição mais detalhada (FARAH, 2007b).

À medida que se procura analisar frações mais pesadas, como as de querosene, diesel e além, deve-se recorrer à cromatografia líquida combinada com técnicas mais sofisticadas. Ainda assim, os resultados vão se tornando mais limitados, focando-se em grupos estruturais e classes de compostos, em vez de se determinar componentes específicos (RIAZI, 2005).

Entre os métodos mais conhecidos para a predição da composição de frações de petróleo (livres de olefinas), destacam-se o método de Riazzi e Daubert e o n-d-M. O n-d-M (índice de refração, densidade e peso molecular) é o mais antigo e

fornece alguns dados adicionais, como o número de anéis aromáticos e naftênicos das moléculas, entretanto possui mais limitações de uso e precisão menor em alguns casos. O método de Riazi e Daubert, por sua vez, é o recomendado pelo API Technical Data Book (1997) e se vale de algumas propriedades extras da fração para prever a composição.

Riazi e Daubert (1986) desenvolveram diferentes sistemas de equações para serem utilizados em função das variáveis disponíveis. Quando a viscosidade cinemática estiver disponível, podem-se usar:

Para frações com $M \leq 200$ kg/kmol:

$$x_p = -13,359 + 14,4591 \cdot R_i - 1,41344 \cdot VGF \quad (\text{A.46})$$

$$x_N = 23,9825 - 23,33304 \cdot R_i + 0,81517 \cdot VGF \quad (\text{A.47})$$

Para frações com $M > 200$ kg/kmol:

$$x_p = 2,5737 + 1,0133 \cdot R_i - 3,573 \cdot VGC \quad (\text{A.48})$$

$$x_N = 2,464 - 3,6701 \cdot R_i + 1,96312 \cdot VGC \quad (\text{A.49})$$

onde x_p e x_N são, respectivamente, as frações mássicas, molares ou volumétricas de moléculas parafínicas e naftênicas. A fração de aromáticos deve ser estimada por $x_A = 1 - (x_p + x_N)$. Caso x_A for um valor negativo, ele deve ser assumido como zero e a soma de x_p e x_N deve ser normalizada. VGC e VGF são diferentes formas da constante viscosidade-densidade, que podem ser calculadas por qualquer uma das seguintes formas:

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6^\circ C} - 0,0664 - 0,1154 \cdot \log(v_{40^\circ C} - 5,5)}{0,94 - 0,109 \cdot \log(v_{40^\circ C} - 5,5)} \quad (\text{A.50})$$

$$VGC = \frac{d_{15,6/15,6^\circ C} - 0,108 - 0,1255 \cdot \log(v_{100^\circ C} - 0,8)}{0,90 - 0,097 \cdot \log(v_{40^\circ C} - 0,8)} \quad (\text{A.51})$$

$$VGF = -1,816 + 3,484 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} - 0,1156 \cdot \ln v_{37,8^\circ C} \quad (\text{A.52})$$

$$VGF = -1,948 + 3,535 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} - 0,1613 \cdot \ln v_{98,9^\circ C} \quad (\text{A.53})$$

onde $\nu_{i^{\circ}C}$ são as viscosidades cinemáticas nas suas respectivas temperaturas, dadas em cSt (mm^2/s). Havendo escolha, deve-se dar preferência para as relações com $\nu_{37,8^{\circ}C}$ ou $\nu_{40^{\circ}C}$. R_i é o interseptus refração-densidade, dado por:

$$R_i = n_{20^{\circ}C} - \frac{d_{20/4^{\circ}C}}{2} \quad (\text{A.54})$$

Quando a viscosidade cinemática não estiver disponível, outras opções para a determinação da composição são (RIAZI, 2005):

Para frações com $M \leq 200$ kg/kmol:

$$x_p = 2,57 - 2,877 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + 0,02876 \cdot C/H \quad (\text{A.55})$$

$$x_N = 0,52641 - 0,7494 \cdot x_p - 0,021811 \cdot m \quad (\text{A.56})$$

ou

$$x_p = 3,7387 - 4,0829 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} + 0,014772 \cdot m \quad (\text{A.57})$$

$$x_N = -1,5027 + 2,10152 \cdot d_{15,6/15,6^{\circ}C} - 0,02388 \cdot m \quad (\text{A.58})$$

Para frações com $M > 200$ kg/kmol:

$$x_p = 1,9842 - 0,27722 \cdot R_i - 0,15643 \cdot C/H \quad (\text{A.59})$$

$$x_N = 0,5977 - 0,761745 \cdot R_i + 0,068048 \cdot C/H \quad (\text{A.60})$$

ou

$$x_p = 1,9382 + 0,074855 \cdot m - 0,19966 \cdot C/H \quad (\text{A.61})$$

$$x_N = -0,4226 - 0,00777 \cdot m + 0,107625 \cdot C/H \quad (\text{A.62})$$

onde valem as mesmas considerações para x_p , x_N e x_A do sistema anterior. C/H é a razão mássica de carbono e hidrogênio e m é dado pela relação:

$$m = M(n_{20^{\circ}\text{C}} - 1,475) \quad (\text{A.63})$$

O desvio médio dessas correlações está na faixa de 0,03 a 0,08 em valor absoluto.

A.15 Propriedades Críticas

As principais propriedades críticas são a temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator de compressibilidade crítico (Z_c). Estas propriedades são normalmente utilizadas como parâmetros das equações de estado para prever o comportamento do fluido a determinadas condições de temperatura e pressão.

O API *Technical Data Book* (1997) recomenda a equação de Roess para estimar a Temperatura Crítica para uma fração de petróleo. A equação está apresentada abaixo:

$$T_c = 186,16 + 1,6667 \cdot \Delta - 0,7127 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta^2 \quad (\text{A.64})$$

$$\Delta = \left[d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}} \cdot (\text{PEMV} + 100) \right] \quad (\text{A.65})$$

onde T_c é a temperatura crítica em $^{\circ}\text{F}$, $d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}$ é a densidade à $15,6^{\circ}\text{C}$ e PEMV é o ponto de ebulição médio volumétrico em $^{\circ}\text{F}$. Esta equação pode ser utilizada para caracterizar frações de petróleo onde a temperatura crítica fique entre 550 e 1000°F , a pressão crítica entre 250 a 700 psi e a densidade à $15,6^{\circ}\text{C}$ entre $0,660$ até $0,975$. O desvio apresentado pela equação está em torno de 1% .

Para estimar a pressão crítica de frações de petróleo o API *Technical Data Book* (1997) recomenda a utilização da Figura A.1, que foi desenvolvida por Edmister e Pollock. A Figura A.1 relaciona a Pressão Crítica (P_c) em psia com a inclinação da reta que une os pontos da destilação ASTM D-86 de fração volumétrica destilado 10% e 90% (S_{10-90}) em $^{\circ}\text{F}/\%$, o Ponto de Ebulição Médio Volumétrico (PEMV) em $^{\circ}\text{F}$ e o $^{\circ}\text{API}$. A definição da inclinação S_{10-90} está apresentada abaixo:

$$S_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80\%} \quad (\text{A.66})$$

Este método pode estimar a Pressão Crítica de frações de petróleo onde a temperatura crítica fique entre 550 e 1000°F, a pressão crítica entre 50 a 700 psi e a densidade à 15,6°C entre 0,660 até 0,975. O desvio apresentado pela equação está em torno de 3%.

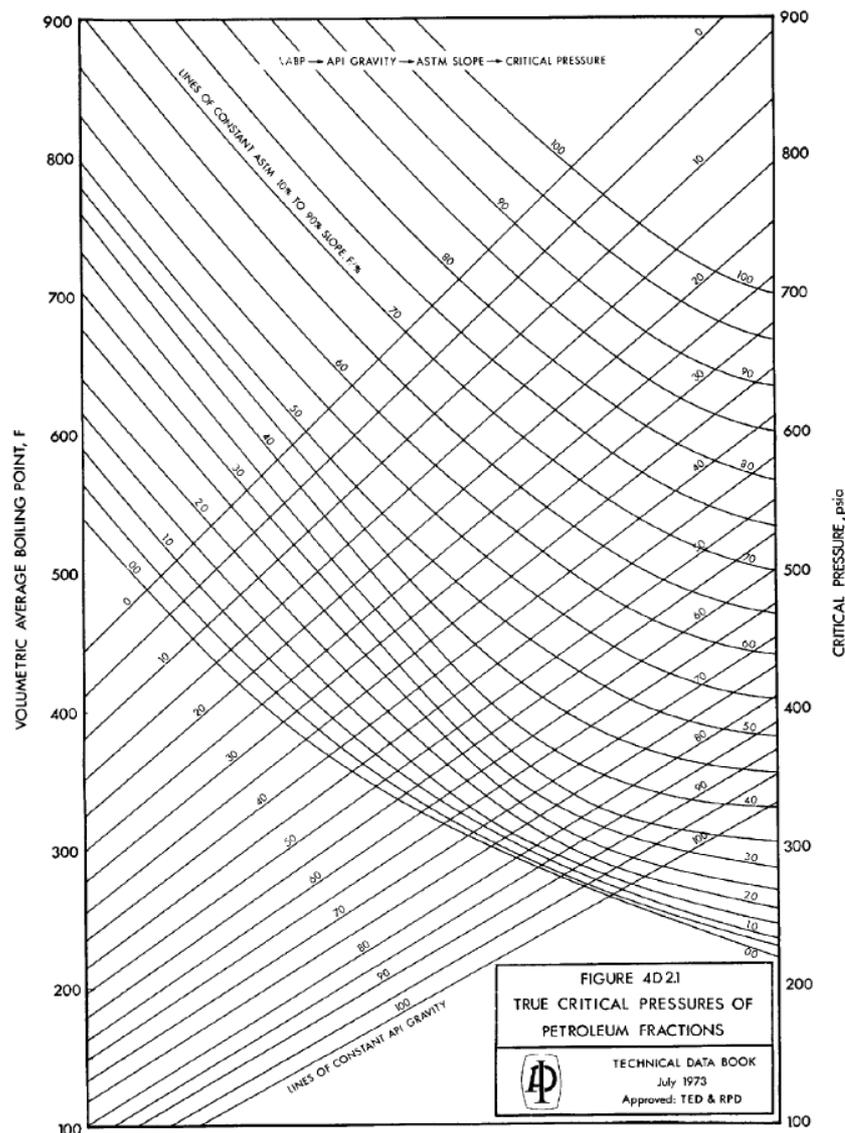


Figura A.1: Carta de Edmister-Pollock para predição da Pressão Crítica de frações de petróleo (RIAZI, 2005).

A.16 Propriedades Pseudo-Críticas

Embora não sejam usadas diretamente no dia-a-dia das refinarias, as propriedades pseudo-críticas são importantes para o cálculo da maioria das propriedades físicas de fluidos de petróleo, especialmente em simuladores. Quase sempre, são usadas em conjunto com o fator acêntrico (ω) e, quando se deseja as propriedades em base mássica, também com o peso molecular (M).

Para frações de petróleo, estes parâmetros são calculados ou através de correlações e propriedades globais, ou através de uma aproximação por pseudo-componentes. Entretanto, as propriedades pseudo-críticas não são diretamente mensuráveis para estas misturas, de modo que não é possível comparar o resultado dos métodos com valores experimentais (RIAZI, 2005). O que pode ser feito, então, é avaliá-los indiretamente através das propriedades que são estimadas a partir destes parâmetros, como a entalpia.

Para a estimação da temperatura (T_{pc}) e da pressão (P_{pc}) pseudo-crítica, o API Technical Data Book (1997) recomenda as seguintes correlações (RIAZI, 2005), baseadas em métodos de Riazi e Daubert:

$$T_{pc} = 9,5233 \cdot \left[\exp\left(-9,314 \cdot 10^{-4} \cdot PEMe - 0,544442 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}\right) + 6,4791 \cdot 10^{-4} \cdot PEMe \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \right] \cdot PEMe^{0,81067} \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}^{0,53691} \quad (\text{A.67})$$

$$P_{pc} = 3,1958 \cdot 10^5 \cdot \left[\exp\left(-8,505 \cdot 10^{-3} \cdot PEMe - 4,8014 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}\right) + 5,749 \cdot 10^{-3} \cdot PEMe \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} \right] \cdot PEMe^{-0,4844} \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}^{4,0846} \quad (\text{A.68})$$

onde T_{pc} e $PEMe$ estão em K e P_{pc} em bar. Estas correlações são recomendadas para misturas com peso molecular na faixa de 70 a 300 kg/mol, ponto de ebulição entre 26 e 345 °C e °API entre 6,6 e 95.

Outro método para a estimativa destes parâmetros é o de Lee-Kesler:

$$T_{pc} = 189,8 + 450,6 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C} + \left(0,4244 + 0,1174 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}\right) \cdot PEMM + \frac{\left(0,1441 - 1,0069 \cdot d_{15,6/15,6^\circ C}\right) 10^5}{PEMM} \quad (\text{A.69})$$

$$\begin{aligned} \ln P_{pc} = & 5,689 - \frac{0,0566}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} - \left(0,43639 + \frac{4,1216}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} + \frac{0,21343}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}^2} \right) 10^{-3} \cdot PEMM \\ & + \left(0,47579 + \frac{1,182}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} + \frac{0,15302}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}^2} \right) 10^{-6} \cdot PEMM^2 \\ & - \left(2,4505 + \frac{9,9099}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}^2} \right) 10^{-10} \cdot PEMM^3 \end{aligned} \quad (A.70)$$

onde T_{pc} e $PEMM$ estão em K e P_{pc} em bar. Estas correlações são recomendadas pelos autores para misturas com peso molecular na faixa de 70 a 700, embora elas não tenham sido baseadas em dados experimentais com M acima de 250.

Com estes parâmetros, pode se calcular o fator acêntrico (ω):

Para frações com $T_{pr} \leq 0,8$ ($\sim M \leq 280$ kg/kmol):

$$\omega = \frac{-\ln(P_{pc}/1,01325) - 5,92714 + 6,09648/T_{pr} + 1,28862 \cdot \ln T_{pr} - 0,169347 \cdot T_{pr}^6}{15,2518 - 15,6875/T_{pr} - 13,4721 \cdot \ln T_{pr} + 0,43577 \cdot T_{pr}^6} \quad (A.71)$$

Para frações com $T_{pr} > 0,8$ ($\sim M > 280$ kg/kmol):

$$\omega = -7,904 + 0,1352 \cdot K_w - 0,007465 \cdot K_w^2 + 8,359 \cdot T_{pr} + \frac{(1,408 - 0,01063 \cdot K_w)}{T_{pr}} \quad (A.72)$$

onde P_{pc} está em bar, K_w é o fator de caracterização de Watson e T_{pr} é a temperatura pseudo-reduzida, dada por $T_{pr} = PEMM/T_{pc}$, com $PEMM$ e T_{pc} em K.

Apêndice B

Determinação do Coeficiente de Película

B.1 Correlações e Propriedades Físicas

O coeficiente de transferência de calor foi calculado a partir das correlações para pratos verticais, usando as mesmas correlações que Greenfield et al. (1998) utilizou no seu artigo.

O coeficiente de transferência de calor foi obtido pela correlação;

$$h = \frac{k \cdot Nu}{L} \quad (\text{B.1})$$

onde h é o coeficiente de película, k é a coeficiente de condutividade térmica, L o comprimento da coluna (altura) e Nu é o número de Nusselt, que é definido como:

$$Nu = \frac{h \cdot L}{k} \quad (\text{B.2})$$

que foi estimado a partir das correlações para planos verticais apresentadas por Welty et al. (2001):

$$Nu_L = 0,68 + \frac{0,670 \cdot Ra_L^{1/4}}{\left[1 + (0,492 / Pr)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (\text{B.3})$$

quando $Ra_L < 10^9$, ou

$$Nu_L = \left\{ 0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra_L^{1/6}}{\left[1 + (0,492 / Pr)^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (B.4)$$

quando $Ra_L \geq 10^9$. Onde Ra_L é o número de Raileigh, que é definido como:

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (B.5)$$

Pr é o número de Prandtl, que é definido como:

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{k} \quad (B.6)$$

Gr é o número de Grashof, que é definido como:

$$Gr = \frac{\beta \cdot g \cdot \rho^2 \cdot L^3 \cdot \Delta T}{\mu^2} \quad (B.7)$$

onde μ é a viscosidade do fluido, C_p é o calor específico a pressão constante, β é o coeficiente de expansão térmica do fluido, g é a aceleração da gravidade, ρ é a massa específica do fluido e L é o comprimento característico.

As correlações B.3 e B.4 são válidas para o caso de cilindros verticais quando o efeito de curvatura não é muito pronunciado. O critério é expresso pela Equação B.8. Especificamente o cilindro vertical pode ser avaliado usando correlações para paredes planas verticais quando:

$$\frac{D}{L} \geq \frac{35}{Gr_L^{1/4}} \quad (B.8)$$

As propriedades utilizadas para determinação do coeficiente de troca térmica são estimadas utilizando a temperatura do filme definida por:

$$T_{filme} = \frac{T_{parede} + T_{ambiente}}{2} \quad (B.9)$$

Os valores das propriedades físicas do ar foram ajustados por funções de temperatura (K) na pressão atmosférica utilizando dados disponíveis em Welty et al. (2001). As correlações do coeficiente de condutividade térmica e do número de Prandtl são válidas no seguinte intervalo de temperatura de 250 K até 1000 K:

$$k = -5,696 \cdot 10^{-4} + 1,025 \cdot 10^{-4} \cdot T - 4,764 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 1,330 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 \quad (\text{B.10})$$

onde utilizando a temperatura em Kelvin, o coeficientes de condutividade térmica (k) estará em $\frac{W}{m \cdot K}$.

A equação de ajuste do número de Prandtl é apresentada abaixo:

$$\text{Pr} = 8,123 \cdot 10^{-1} - 2,948 \cdot 10^{-4} \cdot T - 9,443 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 3,584 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 3,827 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 1,373 \cdot 10^{-15} \cdot T^5 \quad (\text{B.11})$$

onde utiliza-e a temperatura em Kelvin.

O coeficiente $\frac{\beta \cdot b \cdot \rho^2}{\mu^2}$ que é utilizado no calculo do número de Grashof também foi parametrizado por dados tabelados por Welty et al. (2001).

$$\ln\left(\frac{\beta \cdot b \cdot \rho^2}{\mu^2}\right) = 43,83 - 4,4065 \cdot \ln(T) \quad (\text{B.12})$$

onde utilizando a temperatura em Kelvin, o coeficiente $\frac{\beta \cdot b \cdot \rho^2}{\mu^2}$ estará em $\frac{1}{K \cdot m^3}$, válida no seguinte intervalo de temperatura de 260 K até 800 K.

Apêndice C

Código do Modelo Com Balanço de Energia no Bloco 1

C.1 Estrutura do Modelo e Código

O modelo com balanço de energia no bloco 1 para o ensaio da destilação ASTM D-86 apresentado no Capítulo 3 está apresentado na íntegra a seguir e está dividido da seguinte forma:

- Bloco 1: Bloco1R;
- Bloco 2: Bloco2R;
- Bloco 3: Bloco3R;
- Controlador: PI_ISA_Parallel;
- Modelo: ASTM_D86_Rigorous.

```

1  using "streams";
2
3  Model bloco1R
4
5      PARAMETERS
6      outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
7      outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
8      Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
9
10     outer Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient");
11     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
12
13     SET
14     Mw=PP.MolecularWeight();
15
16     VARIABLES
17     in L2 as stream (Brief="Feed Stream");
18     out V1 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
19     in Qin as power(Brief="Rate of heat supply");
20
21     T as temperature;
22     P as pressure;
23
24     x(NComp) as fraction;
25     M(NComp) as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
26     M1 as mol (Brief="Molar liquid holdup", DisplayUnit='mol', Protected=true);
27     vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume", DisplayUnit='ml/mol');
28     vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
29     E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray", Protected=true);
30     Vol_Liq as volume (Brief="Liquid Volume",DisplayUnit='ml');
31     FvolL as flow_vol (Brief="Liquid Volume flow",DisplayUnit='ml/min');
32     hL as enth_mol(Brief="Liquid Entalpy",DisplayUnit='J/mol');
33     hV as enth_mol(Brief="Vapour Entalpy",DisplayUnit='J/mol');
34
35     EQUATIONS
36     "Component Molar Balance"
37     diff(M) = L2.F*L2.z - V1.F*V1.z;
38
39     "Energy Balance"
40     diff(E) = L2.F*L2.h - V1.F*V1.h + Qin;
41
42     "Energy Holdup"
43     E = M1 * (PP.LiquidEnthalpy(V1.T, V1.P, x) - V1.P * vL);
44
45     "Molar Holdup"
46     M = M1*x;
47
48     "Vapour Mol fraction normalisation"
49     sum(V1.z)=1.0;
50
51     "Liquid Mol fraction normalisation"
52     sum(x)=1.0;
53
54     "Chemical Equilibrium"
55     PP.LiquidFugacityCoefficient(V1.T, V1.P, x)*x =
56         PP.VapourFugacityCoefficient(V1.T, V1.P, V1.z)*V1.z;
57
58     "Thermal Equilibrium"
59     T = V1.T;

```

```

60
61     "Mechanical Equilibrium"
62     P = V1.P;
63
64     "Liquid Volume"
65     vL = PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, x);
66
67     "Vapour Volume"
68     vV = PP.VapourVolume(V1.T, V1.P, V1.Z);
69
70     "Liquid Volume"
71     Vol_Liq = M1 * vL;
72
73     "volumetric Flow"
74     FvolL = V1.F * vL;
75
76     "Vapour Entalpy "
77     hV = PP.VapourEnthalpy(V1.T, V1.P, V1.Z);
78
79     "Liquid Entalpy "
80     hL = PP.LiquidEnthalpy(V1.T, V1.P, x);
81 end
82
83 Model bloco2R
84     PARAMETERS
85     outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
86     outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
87     Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
88     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
89
90     SET
91     Mw=PP.Molecularweight();
92
93     VARIABLES
94     out L2 as liquid_stream (Brief="Feed Stream");
95     out V2 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
96     in V1 as stream (Brief="Vapour outlet stream");
97     Qout as power(Brief="Rate of heat supply", DisplayUnit = 'W');
98
99     h as heat_trans_coeff(Brief="Heat trasfer coefficient");
100    A as area(Brief="Area of Heat Transfer ");
101    Dout as length(Brief="Diameter of Out Tube");
102    L as length(Brief="Length of Tube");
103    NuL as Real(Brief="Nusselt Number");
104    k as conductivity(Brief = "Thermal Conductivity of Air");
105    Tw as temperature(Brief="Temperature of film");
106    RaL as positive (Brief="Raileigh number");
107    Gr as positive (Brief="Grashof number");
108    Pr as positive (Brief="Prandtl number");
109
110    EQUATIONS
111    "Global Mass Balance"
112    L2.F + V2.F = V1.F;
113
114    "Molar Balance"
115    L2.F*vL.z(1:NComp-1) + V2.F*v2.z(1:NComp-1) = V1.F*v1.z(1:NComp-1);
116
117    "Vapour Mol fraction normalisation"
118    sum(V2.z)=1;

```

```

119
120 "Liquid Mol fraction normalisation"
121 sum(L2.z)=1;
122
123 "Chemical Equilibrium"
124 PP.LiquidFugacityCoefficient(L2.T, L2.P, L2.z)*L2.z =
125     PP.VapourFugacityCoefficient(V2.T, V2.P, V2.z)*V2.z;
126
127 if(L2.F > 1e-5 * 'kmol/h') then
128     "Energy Balance"
129     V1.F*V1.h = V2.F*V2.h + L2.F*L2.h + Qout;
130 else
131     "No balance if there is no inlet flow"
132     V2.T = V1.T;
133 end
134
135 "Mechanical Equilibrium"
136 V2.P = L2.P;
137
138 "Thermal Equilibrium"
139 V2.T = L2.T;
140
141 if (V2.T > Tamb) then
142     "Heat Transfer"
143     Qout = h * A * (V2.T - Tamb);
144
145     "Average T"
146     Tw = (V2.T + Tamb)/2;
147
148     "Transfer Area"
149     A = 3.1415 * Dout * L;
150
151     "Definition of Nusseld Number"
152     h*L = NuL*k;
153
154     "Correlation of Termal Conductivity of air"
155     k/'W/m/K' = -5.696e-4 + 1.025e-4*Tw / 'K' -4.764e-8*Tw*Tw / 'K^2' +
156     1.330e-11*Tw*Tw*Tw / 'K^3';
157
158     "Raileigh Number"
159     RaL = abs(Gr * Pr);
160
161     "Prandtl Number"
162     Pr = 0.8123-2.948e-4*Tw/'K'-9.443e-7*Tw^2/'K^2'+ 3.584e-9*Tw^3/'K^3'-
163     3.827e-12*Tw^4/'K^4'+1.373e-15*Tw^5/'K^5';
164
165     "Grashof number"
166     Gr = L^3 * abs(V2.T - Tamb) * exp(43.83-4.4065*ln(Tw/'K')) / 'K*m^3';
167
168     if ( RaL < 1e9) then
169         "Correlation by Nusseld Number"
170         NuL = (0.825 + 0.387 * (abs(RaL))^(1/6)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16)))^(8/27
171     ))^2;
172     else
173         "Correlation by Nusseld Number"
174         NuL = 0.68 + 0.670 * abs(RaL)^(1/4)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16))^(4/9);
175     end
176 else
177     "Heat Transfer"

```

```

175     Qout = 0 * 'W';
176
177     "Average T"
178     Tw = (V1.T + Tamb)/2;
179
180     "Transfer Area"
181     A = 3.1415 * Dout * L;
182
183     "Definition of Nusseld Number"
184     h = 1 * 'kg/s^3/K';
185
186     "Correlation of Termal Conductivity od air"
187     k = 1 * 'W/m/K';
188
189     "Raileigh Number"
190     RaL = 1;
191
192     "Prandtl Number"
193     Pr = 1;
194
195     "Grashof number"
196     Gr = 1;
197
198     "Correlation by Nusseld Number"
199     NUL = 1;
200   end
201 end
202
203 Model bloco3R
204   PARAMETERS
205     outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
206     outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
207     Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
208     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
209     outer Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient");
210
211   SET
212     Mw=PP.MolecularWeight();
213
214   VARIABLES
215     out    V3 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
216     in     V2 as stream (Brief="Vapour outlet stream");
217
218     M(NComp) as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
219     M1 as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
220     E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray", Protected=true);
221     vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
222     vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar volume");
223     FvolL as flow_vol (Brief="Liquid Volume flow",DisplayUnit='ml/min');
224
225     mCpCyl as Real(Brief="heat capacity of the material forming", Default=1.0, Lower
=0, Upper=1e3, final Unit = 'J/K');
226     Cylindervolume as volume (Brief="Cylinder volume");
227
228   EQUATIONS
229     "Component Molar Balance"
230     abs(V2.z) = abs(V3.z);
231     V2.F = V3.F;
232

```

```

233     "Energy Balance"
234     diff(E) = V2.F*V2.h - V3.F*V3.h;
235
236     "Molar Holdup"
237     M = M1*V3.z;
238
239     "Energy Holdup"
240     E = M1 * PP.VapourEnthalpy(V3.T, V3.P, V3.z) + mCpCyl*V3.T;
241
242     "Vapour Volume"
243     vV = PP.VapourVolume(V3.T, V3.P, V3.z);
244
245     "Liquid Volume"
246     vL = PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, V3.z);
247
248     "Mechanical Equilibrium"
249     V2.P = V3.P;
250
251     "Geometry Constraint"
252     CylinderVolume = M1 * vV;
253
254     "Volumetric Flow"
255     FvolL = V3.F * vL;
256 end
257
258 Model PI_ISA_Parallel
259
260     PARAMETERS
261     Kc as Real(Brief="Controller gain", Default=10);
262     Ti as Real(Brief="Integral time constant", Unit='s',Default=1);
263     bias as Real(Brief="Previous scaled bias",Default=0);
264
265     MinInput as control_signal(Default=0);
266     MaxInput as control_signal(Default=1);
267
268     VARIABLES
269     in Input as control_signal(Brief="Previous scaled input signal", Default=0.5,
PosX=0, PosY=0.5);
270     out Output as control_signal(Brief="Scaled output signal", Default=0, PosX=0.54,
PosY=1);
271     SetPoint as Real(Brief="Scaled setPoint", Lower=0, Upper=2, Default=0.5);
272
273     input as Real(Brief="Scaled input variable", Hidden=true);
274     setPoint as Real(Brief="Scaled set point", Hidden=true);
275     intTerm as Real(Brief="Integral term", Default=0, Protected=true);
276     outps as Real(Brief="Variable outp scaled between 0 and 1", Hidden=true);
277
278     EQUATIONS
279
280     "Calculate integral term"
281     Ti*diff(intTerm) = (setPoint - input);
282
283     "Sum of proportional, integral and derivative terms"
284     outps = bias + Kc*((setPoint - input) + intTerm);
285
286     input*(MaxInput-MinInput) = Input-MinInput;
287     setPoint*(MaxInput-MinInput) = SetPoint-MinInput;
288
289     if outps > 1 then

```

```

290     output = 1;
291 else
292     if outps < 0 then
293         output = 0;
294     else
295         output = outps;
296     end
297 end
298
299 INITIAL
300 intTerm = 0;
301 end
302
303 Model ASTM_D86_Rigorous
304     PARAMETERS
305     LiquidVolume as volume (Brief="Liquid Initial volume");
306     Cylindervolume as volume (Brief="Cylinder volume");
307     Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient", Default=298);
308     Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient", Default=1);
309
310     VARIABLES
311     Q as energy_source (Brief="Heat supplied");
312     phi as fraction;
313     in AC as control_signal(Brief="Acao do controlador");
314     out P as control_signal(Brief="Entrada");
315
316     Th as temperature(Brief="Model Temperature for Head");
317     Tk as temperature(Brief="Model Temperature for Kettle");
318     Th_degC as temperature(Brief="Model Temperature for Head in degC", Lower=-100);
319     Tk_degC as temperature(Brief="Model Temperature for Kettle in degC", Lower=-
200);
320
321     SET
322     LiquidVolume = 100 * 'ml';
323
324     VARIABLES
325     b1 as bloco1R;
326     b2 as bloco2R;
327     b3 as bloco3R;
328     PI as PI_ISA_Parallel;
329
330     CONNECTIONS
331     Q.OutletQ.Q to b1.Qin;
332     b1.V1 to b2.V1;
333     b2.L2 to b1.L2;
334     b2.V2 to b3.V2;
335     P to PI.Input;
336     PI.Output to AC;
337
338     EQUATIONS
339     PI.SetPoint = Pamb / 'atm';
340     P = b1.V1.P/'atm';
341
342     "Energia de Aquecimento"
343     Q.OutletQ.Q = (110 * AC) * 'W';
344
345     "Volume Fraction Distilled"
346     phi*LiquidVolume = LiquidVolume-b1.M1*b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x);
347

```

```
348     Th = b3.V3.T;
349     Tk = b1.T;
350     Th_degC = Th - 273.15 * 'K';
351     Tk_degC = Tk - 273.15 * 'K';
352
353     SPECIFY
354     b2.Dout = 0.025 * 'm';
355     b2.L = 0.13 * 'm';
356     b2.V2.P = Pamb;
357     b3.mCpCyl = 4.2 * 'J/K';
358     b3.CylinderVolume = 85 * 'ml';
359
360     INITIAL
361     b1.V1.T = b1.PP.BubbleT(1.01 * Pamb, b1.x);
362     b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x)*b1.M1 = LiquidVolume;
363     b3.V3.T = Tamb;
364 end
365
```

Apêndice D

Código do Modelo Sem Balanço de Energia no Bloco 1

D.1 Estrutura do Modelo e Código

O modelo sem balanço de energia no bloco 1 para o ensaio da destilação ASTM D-86 apresentado no Capítulo 3 está apresentado na íntegra a seguir e está dividido da seguinte forma:

- Bloco 1: Bloco1;
- Bloco 2: Bloco2;
- Bloco 3: Bloco3;
- Modelo: ASTM_D86.

```

1  using "streams";
2
3  Model bloco1
4
5      PARAMETERS
6      outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
7      outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
8      Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
9
10     outer Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient");
11     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
12
13     SET
14     Mw=PP.MolecularWeight();
15
16     VARIABLES
17     in L2 as stream (Brief="Feed Stream");
18     out V1 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
19
20     T as temperature(Lower=150, Upper=600);
21     P as pressure(Lower=0.5, Upper=1.5);
22
23     x(NComp) as fraction(Brief="Composition Molar Liquid", Lower=-1e-4);
24     M(NComp) as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
25     M1 as mol (Brief="Molar liquid holdup", DisplayUnit='mol', Protected=true);
26
27     vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume", DisplayUnit='ml/mol');
28     Vol_Liq as volume (Brief="Liquid Volume", DisplayUnit='ml');
29     FvolL as flow_vol (Brief="Liquid Volume flow", DisplayUnit='ml/min');
30
31     EQUATIONS
32     "Component Molar Balance"
33     diff(M) = L2.F*L2.z - V1.F*V1.z;
34
35     "Molar Holdup"
36     M = M1*x;
37
38     "Mol fraction normalisation"
39     sum(x)=1.0;
40
41     "Bubble Point"
42     T = PP.BubbleT(P, x);
43
44     "Chemical Equilibrium"
45     PP.LiquidFugacityCoefficient(T, P, x)*x =
46         PP.VapourFugacityCoefficient(T, P, V1.z)*V1.z;
47
48     "Thermal Equilibrium"
49     T = V1.T;
50
51     "Mechanical Equilibrium"
52     P = V1.P;
53
54     "Liquid Volume"
55     vL = PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, x);
56
57     "Liquid Volume"
58     Vol_Liq = M1 * vL;
59

```

```

60     "Volumetric Flow"
61     Fvo1L = V1.F * vL;
62 end
63
64 Model bloco2
65     PARAMETERS
66     outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
67     outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
68     Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
69     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
70
71     Dout as length(Brief="Diameter of Out Tube", Default=0.025);
72     L as length(Brief="Length of Tube", Default=0.13);
73
74     SET
75     Mw=PP.MolecularWeight();
76
77     VARIABLES
78     out    L2 as liquid_stream (Brief="Feed Stream");
79     out    V2 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
80     in     V1 as stream (Brief="Vapour outlet stream");
81     Qout as power(Brief="Rate of heat supply", DisplayUnit = 'W');
82
83     A as area(Brief="Area of Heat Transfer ");
84     h as heat_trans_coeff(Brief="Heat transfer coefficient");
85     NuL as Real(Brief="Nusselt Number", Lower=10, Upper=100);
86     k as conductivity(Brief = "Thermal Conductivity of Air");
87     Tw as temperature(Brief="Temperature of film");
88     RaL as positive (Brief="Raileigh number", Lower=1e5, Upper=1e8, Default=1e7);
89     Gr as positive (Brief="Grashof number", Lower=1e6, Upper=1e8, Default=2e7);
90     Pr as positive (Brief="Prandtl number", Lower=0.1, Upper=10, Default=0.7);
91
92     EQUATIONS
93     "Global Mass Balance"
94     L2.F + V2.F = V1.F;
95
96     "Molar Balance"
97     L2.F*L2.Z + V2.F*V2.Z = V1.F*V1.Z;
98
99     "Liquid Mol fraction normalisation"
100    sum(L2.z)=sum(V2.z);
101
102     "Chemical Equilibrium"
103    PP.LiquidFugacityCoefficient(L2.T, L2.P, L2.z)*L2.z =
104    PP.VapourFugacityCoefficient(V2.T, V2.P, V2.z)*V2.z;
105
106     "Energy Balance"
107    V1.F*V1.h = V2.F*V2.h + L2.F*L2.h + Qout;
108
109     "Mechanical Equilibrium"
110    V2.P = L2.P;
111
112     "Thermal Equilibrium"
113    V2.T = L2.T;
114
115     "Transfer Area"
116    A = 3.1415 * Dout * L;
117
118    if (V2.T > Tamb) then

```

```

119     "Heat Transfer"
120     Qout = h * A * (V2.T - Tamb);
121
122     "Average T"
123     Tw = (V2.T + Tamb)/2;
124
125     "Definition of Nusseld Number"
126     h*L = NuL*k;
127
128     "Correlation of Termal Conductivity of air"
129     k/'W/m/K' = -5.696e-4 + 1.025e-4*Tw / 'K' -4.764e-8*Tw*Tw / 'K^2' +
130     1.330e-11*Tw*Tw*Tw / 'K^3';
131
132     "Raileigh Number"
133     RaL = abs(Gr * Pr);
134
135     "Prandtl Number"
136     Pr = 0.8123-2.948e-4*Tw/'K'-9.443e-7*Tw^2/'K^2'+ 3.584e-9*Tw^3/'K^3'-
137     3.827e-12*Tw^4/'K^4'+1.373e-15*Tw^5/'K^5';
138
139     "Grashof number"
140     Gr = L^3 * abs(V2.T - Tamb) * exp(43.83-4.4065*ln(Tw/'K')) / 'K*m^3';
141
142     if ( RaL < 1e9) then
143         "Correlation by Nusseld Number"
144         NuL = (0.825 + 0.387 * (abs(RaL))^(1/6)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16)))^(8/27
145     ))^2;
146     else
147         "Correlation by Nusseld Number"
148         NuL = 0.68 + 0.670 * abs(RaL)^(1/4)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16))^(4/9);
149     end
150     else
151         "Heat Transfer"
152         Qout = 0 * 'W';
153
154         "Average T"
155         Tw = (V1.T + Tamb)/2;
156
157         "Definition of Nusseld Number"
158         h = 1 * 'kg/s^3/K';
159
160         "Correlation of Termal Conductivity od air"
161         k = 1 * 'W/m/K';
162
163         "Raileigh Number"
164         RaL = 1;
165
166         "Prandtl Number"
167         Pr = 1;
168
169         "Grashof number"
170         Gr = 1;
171
172         "Correlation by Nusseld Number"
173         NuL = 1;
174     end
175 end
176 Model bloco3

```

```

175     PARAMETERS
176     outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
177     outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components", Lower = 1);
178     Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
179     outer Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient");
180     outer Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient");
181
182     mCpCyl as Real(Brief="heat capacity of the material forming", Default=1.0, Lower
=0, Upper=1e3, final Unit = 'J/K');
183     CylinderVolume as volume (Brief="Cylinder volume");
184
185     SET
186     Mw=PP.MolecularWeight();
187     mCpCyl = 4.2 * 'J/K';
188     CylinderVolume = 85 * 'ml';
189
190     VARIABLES
191     out    V3 as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
192     in     V2 as stream (Brief="Vapour outlet stream");
193
194     M(NComp) as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
195     M1 as mol (Brief="Total Molar Holdup", Protected=true);
196     E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray", Protected=true);
197     vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
198
199     vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar volume");
200     FvolL as flow_vol (Brief="Liquid Volume flow",DisplayUnit='ml/min');
201
202     EQUATIONS
203     "Global Mass Balance"
204     V2.F = V3.F;
205
206     "Component Molar Balance"
207     abs(V2.z) = abs(V3.z);
208
209     "Energy Balance"
210     diff(E) = V2.F*V2.h - V3.F*V3.h;
211
212     "Molar Holdup"
213     M = M1*V3.z;
214
215     "Energy Holdup"
216     E = M1 * PP.VapourEnthalpy(V3.T, V3.P, V3.z) + mCpCyl*V3.T;
217
218     "Vapour volume"
219     vV = PP.VapourVolume(V3.T, V3.P, V3.z);
220
221     "Liquid volume"
222     vL = PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, V3.z);
223
224     "Mechanical Equilibrium"
225     V2.P = V3.P;
226
227     "Geometry Constraint"
228     CylinderVolume = M1 * vV;
229
230     "Volumetric Flow"
231     FvolL = V3.F * vL;
232 end

```

```

233
234 Model ASTM_D86
235   PARAMETERS
236     LiquidVolume as volume (Brief="Liquid Initial volume");
237     Tamb as temperature(Brief="Temperature of Ambient", Default=298);
238     Pamb as pressure(Brief="Pressure of Ambient", Default=1);
239
240   VARIABLES
241     phi as fraction;
242
243     Th as temperature(Brief="Model Temperature for Head");
244     Tk as temperature(Brief="Model Temperature for Kettle");
245     Th_degC as temperature(Brief="Model Temperature for Head in degC", Lower=-100);
246     Tk_degC as temperature(Brief="Model Temperature for Kettle in degC", Lower=-
100);
247
248   SET
249     LiquidVolume = 100 * 'ml';
250
251   VARIABLES
252     b1 as bloco1;
253     b2 as bloco2;
254     b3 as bloco3;
255
256   CONNECTIONS
257     b1.V1 to b2.V1;
258     b2.L2 to b1.L2;
259     b2.V2 to b3.V2;
260
261   EQUATIONS
262     "Retirada Constante"
263     b3.Fvo1L = 4.5 * 'ml/min'; # Retirada com volume constante a Tamb e Pamb
264
265     "Volume Fraction Distilled"
266     phi = (LiquidVolume-b1.M1*b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x))/LiquidVolume;
267
268     b1.P = Pamb;
269     b2.V2.P = Pamb;
270
271     Th = b3.V3.T;
272     Tk = b1.T;
273     Th_degC = Th - 273.15 * 'K';
274     Tk_degC = Tk - 273.15 * 'K';
275
276   INITIAL
277     b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x)*b1.M1 = LiquidVolume;
278     b3.V3.T = Tamb;
279 end
280

```