

## **EQUILÍBRIO SÓLIDO - LÍQUIDO NA DEPOSIÇÃO DE CERAS COM MODELO MULTISÓLIDO**

### ***SOLID - LIQUID EQUILIBRIA IN WAX DEPOSITION WITH MODEL MULTISÓLID***

Leandro Blass<sup>1</sup>, Anderson Luís Jeske Bihain<sup>2</sup>, Everson Jonatha Gomes da Silva<sup>3</sup>, Jailson França dos Santos<sup>4</sup>, Marcelo Molin<sup>5</sup>

**RESUMO:** Este trabalho objetiva a apresentação de experimentos numéricos para o problema de precipitação de ceras geradas pela transição de fase em misturas de hidrocarbonetos com modelo multisólido. Porém, serão avaliados diversos modelos termodinâmicos para a fase líquida: equação de estado de Peng-Robinson e os modelos de coeficiente de atividade de Solução Ideal, Wilson, UNIQUAC e UNIFAC. A fase sólida é caracterizada pelo modelo multisólido. A previsão de formação de fase sólida é inicialmente determinada por um teste de estabilidade termodinâmica. Posteriormente, o sistema de equações não-lineares que caracteriza o equilíbrio termodinâmico e as equações de balanço material é resolvido numericamente. A validação dos códigos é realizada comparando com dados experimentais.

Palavras-chave: Deposição de ceras, Modelo multisólido, Equilíbrio sólido-líquido.

**ABSTRACT:** *This work aims at the presentation of numerical experiments for the problem of precipitation of waxes generated by the phase transition in hydrocarbon mixtures with a multisolid model. However, several thermodynamic models for the liquid phase will be evaluated: Peng-Robinson state equation and the Ideal Solution activity coefficient models, Wilson, UNIQUAC and UNIFAC. The solid phase is characterized by the multisolid model. The prediction of solid phase formation is initially determined by a thermodynamic stability test. Subsequently, the system of nonlinear equations that characterizes the thermodynamic equilibrium and the material balance equations is solved numerically. The validation of the codes is performed comparing with experimental data.*

*Keywords: Deposition of waxes, Multi-solid model, Solid-liquid equilibrium.*

## **INTRODUÇÃO**

O interesse em se estudar os mecanismos responsáveis pelo entupimento de dutos em produção, ou seja, a deposição de hidrocarbonetos é uma demanda principalmente das indústrias produtoras de derivados de petróleo, agregando ferramentas como modelos de predição e *softwares* para prever em determinadas condições e propriedades do óleo o que poderá acontecer, e de forma direta diminuir os custos operacionais das futuras instalações. Estudos sobre os mecanismos e modelos de predição de deposição de parafina podem ser encontrados em (BURGER et al., 1981; BROWN et al., 1993; LIRA-GALEANA et al., 1996; FIROOZABADI, 1999).

A modelagem termodinâmica e computacional é uma ferramenta indispensável neste cenário, uma vez que, se bem conduzida, é capaz de prever em quais condições a deposição desses compostos irá ocorrer no interior do duto (ainda que se baseie, como é o caso desta pesquisa, em condições de equilíbrio termodinâmico). Assim desta forma, o trabalho objetiva apresentação de resultados numéricos considerando o equilíbrio sólido-líquido de misturas de hidrocarbonetos utilizando diversos modelos termodinâmicos juntamente com o modelo Multisólido. A literatura vem propondo resultados do modelo multisólido desde 1996 (LIRA-GALEANA et al., 1996), é notável a necessidade de investigações numéricas considerando que a fase líquida seja modelada por coeficiente de atividade (embora tal cenário tenha sido proposto por (GHANAIE et al., 2007).

## MATERIAL E MÉTODOS

A modelagem do problema de precipitação de hidrocarbonetos é dada pelas equações de equilíbrio sólido-líquido e pelas relações de balanços materiais para cada componente (entre as fases sólida e líquida). O modelo que caracteriza a fase sólida multisólido admite que cada fase sólida seja imiscível, foi proposto por Lira- Galeana et al., (1996). O primeiro passo para a solução do problema é a aplicação de um teste de estabilidade termodinâmica, de maneira a verificar-se quais componentes devem aparecer na fase sólida. O teste de estabilidade pode ser encontrado em (LIRAGALEANA et al. , 1996 e GHANAEI et al. , 2007).

O problema do equilíbrio de fases via abordagem multisólido pode ser resolvido via modelos de coeficiente de fugacidade para a fase líquida, ou seja:

$$\hat{f}_i^L P x_i^L \tilde{f}_{\text{puro},S_i}(T, P) \approx 0, \quad i = 1, \dots, c \quad (1)$$

onde  $\hat{f}_i^L$  refere-se á fugacidade de um componente  $i$  da fase líquida (na mistura) (calculada aqui pela equação de estado de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1976)),  $P$  é a pressão e  $T$  é a temperatura do sistema. A fração molar em fase líquida é representada por  $x_i^L$ ,  $c$  indica o número de componentes do sistema e  $c_s$  denota o número de substâncias que apresentam coexistência sólido-líquido (ou seja, os hidrocarbonetos que precipitam). A fugacidade do componente  $i$  é expressa por  $f_i^S$ , o sobrescrito  $S$  denotando a fase sólida.

O problema também pode ser resolvido através de modelos de energia livre de Gibbs em excesso (também conhecidos como modelos de coeficientes de atividade). Assim, a relação de equilíbrio é expressa por:

$$f_{\text{puro},L} \gamma_i^L x_i^L \tilde{f}_{\text{puro},S_i}(P, T) \approx 0, \quad i = 1, \dots, c \quad (2)$$

onde  $\tilde{z}_i$  representa o coeficiente de atividade para um componente  $i$  na fase líquida (foi usada diversas abordagens para obtê-lo como descrito em seguida). O subscrito  $L$  significa a fase líquida.

Para resolver o sistema devem ser considerados os balanços de massa existentes entre as fases sólida e líquida. O balanço material para os componentes que não estão em fase sólida é dado por (LIRA-GALEANA et al., 1996):

$$\tilde{z}_i x_{iL} \Delta \tilde{f}_i^L = \sum_{j=1}^{c_s} n_j^s / F - n_i^s / F = 0 \quad i = 1 \dots (c - c_s) \quad (3)$$

onde  $z_i$  representa os componentes da composição global,  $n_j^s$  é o número de mols da substância  $j$  na fase sólida (uma das incógnitas do problema).  $F$  é a vazão molar de alimentação (foi considerado  $F = 1$ ). O balanço material para os componentes que não precipitam é expresso (LIRA-GALEANA et al., 1996):

$$\tilde{z}_i x_{iL} \Delta \tilde{f}_i^L = \sum_{j=1}^{c_s} n_j^s / F - n_i^s / F = 0, \quad i = c - c_s + 1 \dots c, \quad \text{com } c = c_s + 1. \quad (4)$$

O primeiro conjunto de equações (1) e (2) representa a igualdade das fugacidades para os componentes que coexistem nas fases líquida e sólida. Nessas condições existem  $c - c_s$  equações dadas pelas Equações (1)-(4) e  $c - c_s$  incógnitas. As incógnitas são os  $x_i^L$  ( $c$  incógnitas) e os  $n_j^s$  ( $c_s$  incógnitas). A dimensão do sistema de equações não lineares resolvido é  $c - c_s$ . A fugacidade de sólido  $f_{puro i}^S$ , foi obtida pela equação (NAZAR et al., 2005):

$$\begin{aligned}
 f_{\text{puro,S}} &= \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{if}} - \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT_{itr}} - R \ln \left( \frac{M_i}{0,3033 M} \right) \right] \\
 f_{\text{puro,L}} &= \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{if}} - \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT_{itr}} - R \ln \left( \frac{M_i}{0,3033 M} \right) \right] \\
 \ln \frac{f_{\text{puro,S}}}{f_{\text{puro,L}}} &= \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{if}} - \frac{1}{T_{itr}} \right) - \frac{\Delta H_{tr,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{itr}} - \frac{1}{T_{if}} \right) - R \ln \left( \frac{M_i}{0,3033 M} \right)
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

O subscrito  $f$  indica propriedade de fusão. O  $^{\circ}H_{f,i}$  é a variação da entalpia de fusão do componente  $i$ ,  $T_{if}$  é a temperatura de fusão para o componente  $i$ ,  $M_i$  é a massa molar do componente  $i$  em (g/mol),  $^{\circ}H_{tr,i}$  é a entalpia de transição do componente  $i$  e  $T_{itr}$  é a temperatura transição do componente  $i$ . A temperatura de transição refere-se a uma transição sólido-sólido que ocorre antes da fusão (e é inferior à temperatura de fusão, obviamente). A temperatura de fusão para parafinas é dada por (WON, 1989):

$$T_{if}^{\circ} = 374,50 + 0,02617 \bar{M}_i - 20172 / \bar{M}_i
 \tag{6}$$

A temperatura de transição é dada pela expressão proposta por (NICHITA et al., 2001):

$$T_i^{\circ} = 366,397750,03609\tilde{M}_i \frac{20879}{M_i} \quad (7)$$

Diversas expressões de entalpia de fusão foram abordadas e combinadas, estão bem detalhadas em (BLASS, 2015).

## MODELOS USADOS PARA CALCULAR A FUGACIDADE DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

Para a fase líquida serão avaliados e comparados resultados numéricos obtidos com equação de estado e modelos de energia livre de Gibbs em excesso. É comum encontrar resultados de precipitação de cera versus equação de estado; já com modelos de energia livre de Gibbs em excesso foram feitas somente para misturas ternárias (GHANAEI et al., 2007).

Sendo assim, serão apresentados resultados para modelos de coeficiente de fugacidade e modelos de coeficiente de atividade para misturas com muitos componentes. Os resultados são dados com a equação de estado de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1976) e com os modelos de solução ideal, Wilson preditivo (ESMAEILZADEH et al., 2006), UNIQUAC preditivo (ESMAEILZADEH et al., 2006) e UNIFAC (empregado aqui com termo residual para a energia de excesso nulo; para mais detalhes consultar (BLASS, 2015)).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dada uma composição molar (ou mássica) global sob especificação de temperatura e pressão, serão apresentados resultados pelos códigos validados com dados experimentais da literatura (COUTINHO et al., 1999). Para cada mistura  $M_n$  para  $n=1$  e  $2$  será calculada a quantidade de parafina da fase sólida. A Tabela 1 representa cada mistura estudada com seus componentes a qual foi usada para validar o código referente a cada modelo.

Tabela 1 – Composição de mássica em percentual

<b>Componentes</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>
n-C <sub>10</sub>	64,250	66,550
n-C <sub>18</sub>	4,872	10,570
n-C <sub>19</sub>	4,411	9,571
n-C <sub>20</sub>	3,981	8,641
n-C <sub>21</sub>	3,587	-
n-C <sub>22</sub>	3,221	-
n-C <sub>23</sub>	2,889	-
n-C <sub>24</sub>	2,586	-
n-C <sub>25</sub>	2.310	-
n-C <sub>29</sub>	1,451	-
n-C <sub>30</sub>	1,290	-
n-C <sub>31</sub>	1,142	-
n-C <sub>32</sub>	1,011	-
n-C <sub>33</sub>	0,895	-
n-C <sub>34</sub>	0,790	1,716
n-C <sub>35</sub>	0,698	1,516
n-C <sub>36</sub>	0,616	1,337

Legenda: (M1, M2) - misturas de hidrocarbonetos.

Fonte: COUTINHO et al., 1999.

A validação dos modelos foi realizada com mais duas composições (BLASS, 2105). Os resultados obtidos foram comparados com os experimentais, ou seja,

$\left| \frac{x_{\text{calculado}} - x_{\text{experimental}}}{x_{\text{experimental}}} \right|$  para a temperatura em que essa diferença é máxima ou mínima. A

Figura 1 representa a porcentagem de parafina na fase sólida para a M2, também em função da temperatura.

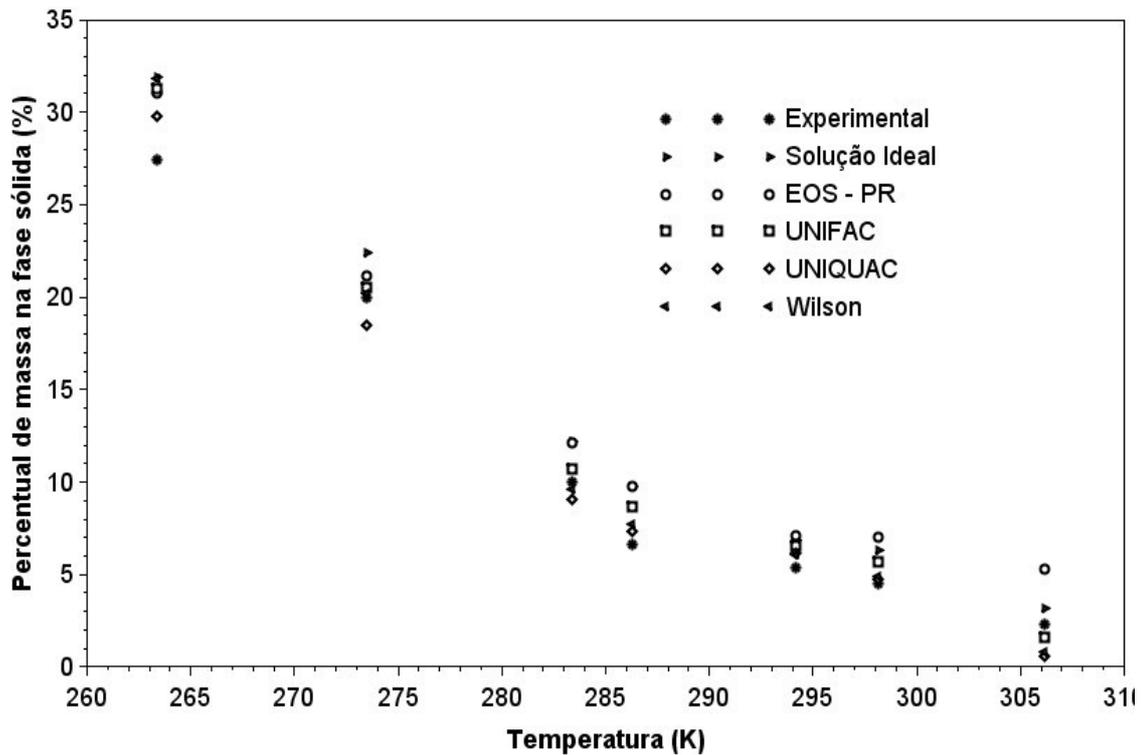


Figura 1 – Porcentagem de parafina cristalizada para a M2

Para a M2 a temperatura para a diferença máxima é 263,05 K e mínima 273,35 K. A Tabela 2 representa os valores máximos e mínimos comparados com os experimentais. Observa-se que, os modelos que ficaram mais próximos dos dados experimentais foram: UNIQUAC para diferença máxima e Wilson para mínima.

Tabela 2 - Valores máximos e mínimos para mistura M2

Modelos	(%) máximo	(%) mínimo
Solução Ideal	4,46	0,45
EOS-PR	2,99	0,47
UN/Hí	2,13	0,34
UNIQUAC	0,68	0,34
Wilson	6,41	0,27

A Figura 2 representa a porcentagem de parafina na fase sólida para a M1. Nota-se aderência entre os resultados experimentais e aqueles obtidos neste trabalho.

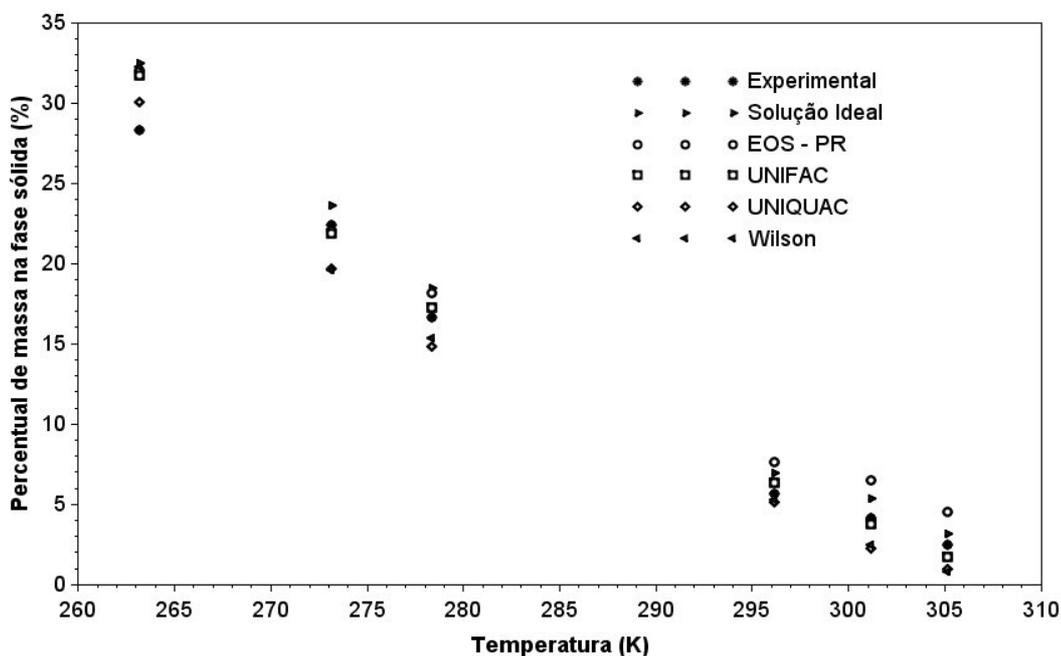


Figura 2 – Porcentagem de parafina cristalizada para a M1

Para a M1 a temperatura para a diferença máxima é 263,15 K e mínima 296,15 K. A Tabela 3 representa os valores máximos e mínimos. Neste caso, os modelos que tiveram ficaram mais próximos foram: UNIQUAC para diferença máxima e Wilson para mínima.

Tabela 3 - Valores máximos e mínimos para mistura M1

<b>Modelos</b>	<b>(%) máximo</b>	<b>(%) mínimo</b>
Solução Ideal	4,13	1,35
EOS-PR	3,70	1,96
UN/Hí	3,37	0,73
UNIQUAC	1,76	0,48
Wilson	3,95	0,36

Nos dois casos, os modelos que apresentaram as diferenças máximas e mínimas foram: UNIQUAC para diferença máxima e Wilson para mínima.

Como forma de testar a robustez dos códigos para cada modelo considerado, as frações molares das misturas M1, M2 dos componentes da Tabela 1, são gerados usando a função **rand ()** do Scilab®, salvas em arquivos de texto, resultando em quarenta e três

composições molares diferentes para cada componente da mistura. Cada ponto da Figura 1 terá uma composição diferente. Desta forma são obtidos os perfis das quantidades de cera sólida variando-se simultaneamente a temperatura e a composição da mistura. O objetivo aqui é fazer teste severo para a análise de robustez dos algoritmos.

A temperatura é uma função de comportamento senoidal como dado de entrada. A Eq.(8) representa o comportamento da temperatura, em uma faixa que coexistem as duas fases (sólida + líquida):

$$T_x = 280 - 20 \sin \left( \frac{\pi}{42} x \right) + 210 \quad (8)$$

onde  $x$  varia no intervalo  $[0; 42]$ , totalizando em quarenta e três pontos, aqui definidos como pontos da “malha”. Representado na Figura 3 para a mistura M1.

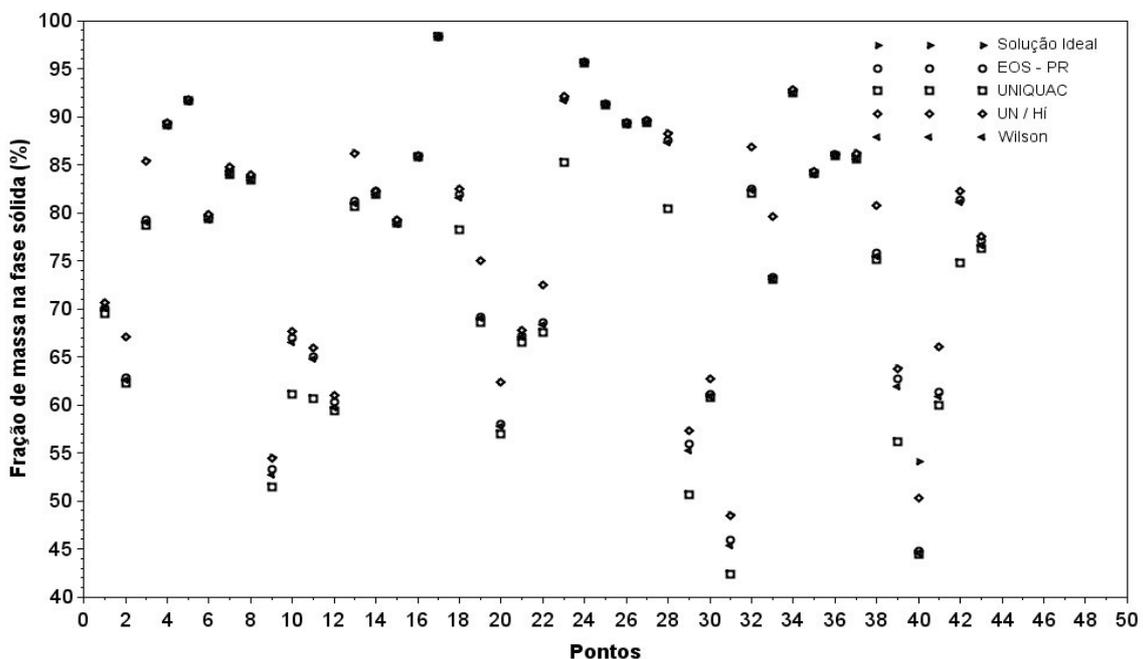


Figura 3– Representação da fração de massa na fase sólida da M1 variando temperatura e composição

A Figura 4 representa o percentual de massa na fase sólida, variando a temperatura e composição em cada ponto. A mistura em questão é a M2, mas com composição gerada de forma aleatória e a temperatura é dada pela Eq.(8).

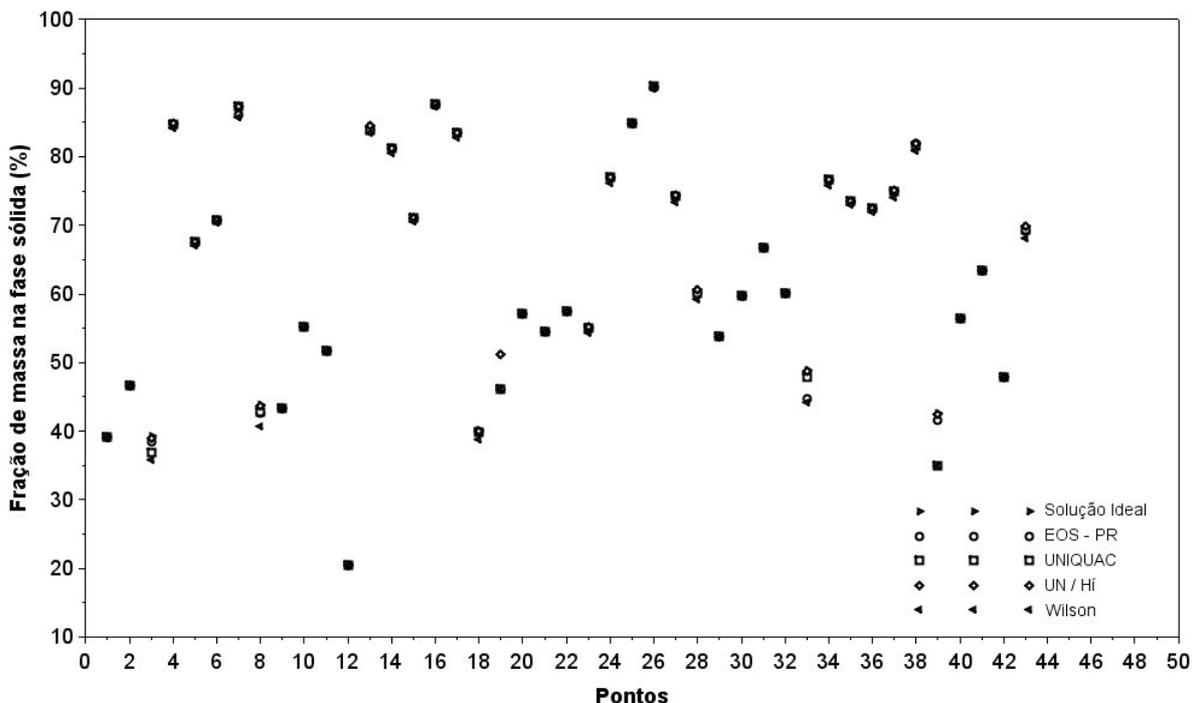


Figura 4 – Representação da fração de massa na fase sólida da M2 variando temperatura e composição

## CONCLUSÃO

Como já previsto o número de componente influência no tempo de computação e em um sistema com muitos componentes deve ser levado em conta.

Os resultados indicaram que modelos de energia livre de Gibbs em excesso podem fornecer resultados mais acurados na previsão da formação de ceras com abordagem do modelo multisólido. Esses resultados estão representados nas Tabelas 2 e 3, pelos percentuais máximos e mínimos comparados aos dados experimentais.

Os códigos podem ser usados como forma de prever a deposição de ceras com misturas que contenham hidrocarbonetos, acoplados a hidrodinâmica do sistema.

## REFERÊNCIAS

- BLASS, L. Experimentos numéricos para deposição de parafinas com modelo multisólido, **Tese de Doutorado**, IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, p.115, 2015.
- COUTINHO, J.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J.; BAYLÉRE, P.; POTIN-GAUTIER, M. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems, **Fluid Phase Equilibria**, v.161,n.1, p.135–151, 1999.
- ESMAEILZADEH, F.; KALJAH, J.; GHANAEI, E. Investigation of different activity models in thermodynamic modeling of wax precipitation, **Fluid Phase Equilibria**, v.248, p.7-18, 2006.
- GHANAEI, E.; ESMAEILZADEH, F.; KALJAH, J. New multi-solid thermodynamic model for the prediction of wax formation, **International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.1, n.5, p.52–57, 2007.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. **AIChE Journal**, v.42, n.1, p.239–248, 1996.
- NAZAR, A. R. S.; DABIR, B.; ISLAM, M. R. A Multi-Solid Phase Thermodynamic Model for Predicting Wax Precipitation in Petroleum Mixtures, **Energy Sources**, v.27, p.173–184, 2005.
- NICHITA, D.; GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures. **SPE Production and Facilities**, v.16, p.2550-256, 2001.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.15, n.1, p.59–64, 1976.
- WON, K. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, v.53, p.377–396, 1989.