

Coeficiente de dilatação volumétrica determinados pela curva de destilação ASTM em frações de petróleo

Volumetric expansion coefficient determined by the ASTM distillation curve in oil fractions

C. E. M. Jerônimo¹; C. P. Balbino²; H. G. Fernandes²

¹Pós Graduação em Eng. Petróleo e Gas, Universidade Potiguar, 59012-500, Natal-RN, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59012-500, Natal-RN, Brasil

c_enrique@hotmail.com

(Recebido em 21 de abril de 2012; aceito em 20 de setembro de 2012)

Neste trabalho é descrito um mecanismo de cálculo obtido a partir de dados experimentais das curvas ASTM e da d20/4, para determinação da dilatação volumétrica. Para o estudo foram considerados dados históricos (experimentais) de amostras de Nafta, Diesel e Querosene, obtidos da destilação direta, e produzidos em uma refinaria brasileira. Os dados consistem de um histórico para um período de um ano de processamento, considerando as diferentes cargas utilizadas para essa produção. Os cálculos e a seleção dos dados foram realizados em rotina idealizada no Excel[®]. Os resultados obtidos mostraram-se dentro das faixas indicadas pela literatura, em termos de ordem de grandeza, porém com desvios inferiores a 20% dos valores indicados para consideração nos projetos. Para as correntes analisadas, em mais de 700 análises experimentais, obteve-se valores entre 10,9 a 13,9 x 10⁻⁴ °C⁻¹ para o coeficiente de dilatação térmica, sendo estes compatíveis com dados disponíveis na literatura, para correntes de nafta, diesel e querosene. Os modelos tiveram ajustes com coeficientes de determinação da ordem de 99,9%. A adoção de tal mecanismo de cálculo é bastante simples (por considerar dados já disponíveis nos sistemas de controle das refinarias) e agrega uma boa correção para a previsão dos parâmetros a serem utilizados nos projetos e dimensionamentos de válvulas de segurança (PSV).

Palavras-chave: dilatação térmica; dilatação cúbica e coeficiente de dilatação térmica

This paper describes a calculation mechanism obtained from experimental data of the ASTM and d20/4 curves, to determine the volumetric expansion. For the study were considered historical (experimental) data samples of Naphtha, Diesel and Kerosene obtained directly from distillation, and produced in a Brazilian refinery. The data consists of a record for a period of one year processing, considering the different loadings used for this production. The calculation and selection of the data were performed in routine idealized in Excel[®]. The results were within the ranges indicated by the literature, in terms of magnitude, but with deviations of less than 20% of the values listed for consideration in the projects. To the streams analyzed for over 700 experimental analyzes values between 10.9 to 13.9.10⁻⁴°C⁻¹ were obtained to the coefficient of thermal expansion, which are compatible with the data available in the literature, for currents naphtha, diesel and kerosene. The models showed adjustments with determination coefficients of about 99.9%. The adoption of such a calculation mechanism is fairly simple (considering data already available in the refinery control systems) and adds a good correction for the parameters prediction to be used in designs and sizing of safety valves (PSV).

Keywords: thermal expansion; cubic expansion and coefficient of thermal expansion

1. INTRODUÇÃO

O processamento do petróleo para obtenção de combustíveis consiste na atividade de limpeza química e refino do óleo cru extraído dos poços e minas de óleo bruto, produzindo diversos derivados de petróleo, como lubrificantes, aguarrás, asfalto, coque, diesel, gasolina, GLP, nafta, querosene, querosene de aviação e outros. O petróleo bruto (não processado) é composto de diversos hidrocarbonetos, com propriedades físico-químicas diferentes. Por isso, tem pouca utilidade prática ou uso.

No processo de refino, os hidrocarbonetos são separados, por destilação, e as impurezas removidas. Estes produtos podem então ser utilizados em diversas aplicações. E cada uma das

correntes que envolvem o petróleo apresenta características diferentes, em função da composição química, em função da massa molar dos componentes associados, conforme descreve [13].

As definições de parâmetros de dimensionamento de vasos e outros equipamentos são então correlacionados as diferentes correntes, sobretudo em função da sua composição química e variações das propriedades físicas, em especial, as térmicas.

Algumas propriedades térmicas são frutos de padronização e dimensionamento dos cálculos de engenharia, e tais informações dizem respeito com a resposta ou reação dos materiais à aplicação de calor. Logo, são consideradas como propriedades térmicas: a capacidade calorífica, a expansão térmica e a condutividade térmica conforme descreve [4]; [12].

Os materiais tendem a reagir diferentemente a um impulso de variação da temperatura, seja essa reação linear, em área ou volumétrica. Alguns materiais apresentam uma grande variação nas suas dimensões com o aumento da temperatura, enquanto outros praticamente não mudam suas dimensões, conforme descreve [18]. Em especial, tal comportamento é relacionado a proximidade das moléculas, e conseqüentemente ao estado físico que o constituinte se apresente [15].

Os líquido e gases tendem a reagir de forma distinta aos sólidos, e líquidos e gases distintos entre si. Dessa forma, o estudo da dilatação térmica em líquidos é feito somente em relação à dilatação volumétrica, sendo por isso, importante o conhecimento do coeficiente de expansão térmica, de forma a projetar equipamentos e acessórios considerando possíveis dilatações advindas das fortes variações de temperatura, e conseqüentemente de volume dos líquidos.

A expansão térmica é variável, e tende a manter relação direta com a composição química dos diferentes líquidos. Segundo [19] o coeficiente de expansão térmica (β), também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica, indica a variação de volume (V) provocada pela variação da temperatura (T) enquanto a pressão (P) permanece constante, sendo definido como:

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \beta. \xrightarrow{\text{integrando a Volume Constante}} \ln \frac{V}{V_0} = \beta(T - T_0) \xrightarrow{\text{massa constante}} \ln \frac{\rho_0}{\rho} = \beta(T - T_0)$$

Onde: β é o coeficiente de dilatação cúbica do fluido.

Segundo [18] o coeficiente de expansão térmica (β) de compressibilidade isobárica, uma vez que a pressão é constante. Entre o coeficiente de expansão térmica e a energia de ligação química entre os átomos existe uma boa correlação, onde materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam o coeficiente de expansão térmica baixo. Isto porque a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia (ou força) de ligação com a distância entre os átomos. Ou seja, durante o aquecimento os átomos do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre os átomos também aumenta [15].

O coeficiente de expansão térmica é um parâmetro com inúmeras aplicações na indústria do petróleo, sobretudo, pelas grandes oscilações de temperatura e por lidar com fluidos que sofrem variações de densidades com grandes efeitos composicionais. Logo, torna-se um valor de difícil padronização e com severas limitações para determinação experimental.

A dilatação cúbica (conforme descrita) consiste na variação percentual do volume de certa quantidade de líquido por cada 1°C de variação na sua temperatura. Diante disso, a determinação experimental dessa propriedade pode ser instituída com a sua relação frente a densidade, visto que a massa deve ser mantida constante para que tal efeito seja medido com precisão. Porém, a maioria das medidas com relação a densidade, disponíveis em refinarias de petróleo, são orientadas para um padrão de 20°C, e não se tem disponibilizadas outros valores para evidenciar o efeito da temperatura nessa propriedade.

Na indústria do petróleo, a destilação é o processo de separação mais utilizado, já citado em [10]. Logo, o conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle desse

processo e a garantia da qualidade do mesmo. Os primeiros procedimentos de destilação, padronizados pela “American Society for Testing and Materials” (ASTM), datam de 1926. Sendo tais determinações analíticas incorporados aos dados rotineiros da monitoração e do controle de uma refinaria de petróleo, conforme [14], [16], [17] e [20].

Sendo assim, a atual rotina para elaboração de projetos que requerem o parâmetro de dilatação cúbica ou expansão térmica (variação percentual do volume de certa quantidade de líquido por cada 1°C de variação na sua temperatura) de Naftas e outros produtos leves utiliza-se das normas ASTM ou API para estimar faixas para essa grandeza, sem considerar as diferentes rotas de obtenção, bem como, o petróleo de origem dessas. Tais estimativas impõem aos projetos um indicador de erro considerável, e reduz a exatidão nos dimensionamentos realizados. Conseqüentemente, geram-se para esses projetos, procedimentos mais conservativos e mais onerosos para o dimensionamento de PSVs e outros sistemas que esse parâmetro seja considerado. Além disso, têm-se limitações para realização de ensaios de determinação de densidades a diferentes temperaturas, para obtenção de dados empíricos desses coeficientes, em função de investimentos em densímetros modernos e mais sobrecarga as rotinas de análises.

Logo, recorreu-se a métodos de cálculo para se determinar o efeito de tal variação, e estruturar essa rotina de cálculo para a determinação das densidades a diferentes temperaturas, dentro da faixa de processo requisitada. O API – Technical Data Book – Petroleum Refining [1] apresenta um método rápido e preciso, que leva em consideração as características dos derivados produzidos do petróleo, conforme descreve [11]. Este método utiliza-se do grau API e do Ponto de Ebulição Médio Mediano (PEMMw) para calcular a densidade na temperatura desejada. Diante das entradas requeridas pelo modelo API, necessita-se das curvas ASTM e da conversão das densidades d20/4 para a d15,6/15,6 para que os cálculos possam passar pelo seu desenvolvimento. Esse modelo, então, já descrito por [13], serviu como base para o desenvolvimento do presente trabalho.

Logo, diante dessa possibilidade de determinação, por meio matemático, das densidades a diferentes temperaturas, neste trabalho apresenta-se um método para extrapolação do coeficiente de expansão térmica com bases dos dados das curvas ASTM para frações de destilação do petróleo (naftas de correntes diretas da destilação, querosene, diesel leve e diesel pesado), ou melhor, uma fusão dos métodos [1] e [6], conforme descrito em [13]. Tais resultados foram tabulados para uma série de cerca de 700 análises, sendo estabelecida uma referência aos dados para projetos que envolvam tais correntes. Neste trabalho, são apresentados os resultados do ajuste desse modelo para essas diferentes correntes e instituídas referências para os valores obtidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O método empregado para o cálculo foi baseado no modelo proposto por [13]. Para validação dos modelos foram obtidos dados da rotina de monitoramento de uma refinaria de petróleo, para amostras de Nafta, querosene, diesel leve e pesado; durante um ano de campanha (para diferentes cenários de produção e elenco de petróleos). Logo, objetivou-se atingir a todas as principais correntes do ciclo do refino do petróleo.

Os dados coletados para as amostras consistiram das curvas ASTM e d20/4, conforme apresentados nas Figuras 1 e 2, exemplificados para o cenário de amostras de naftas.

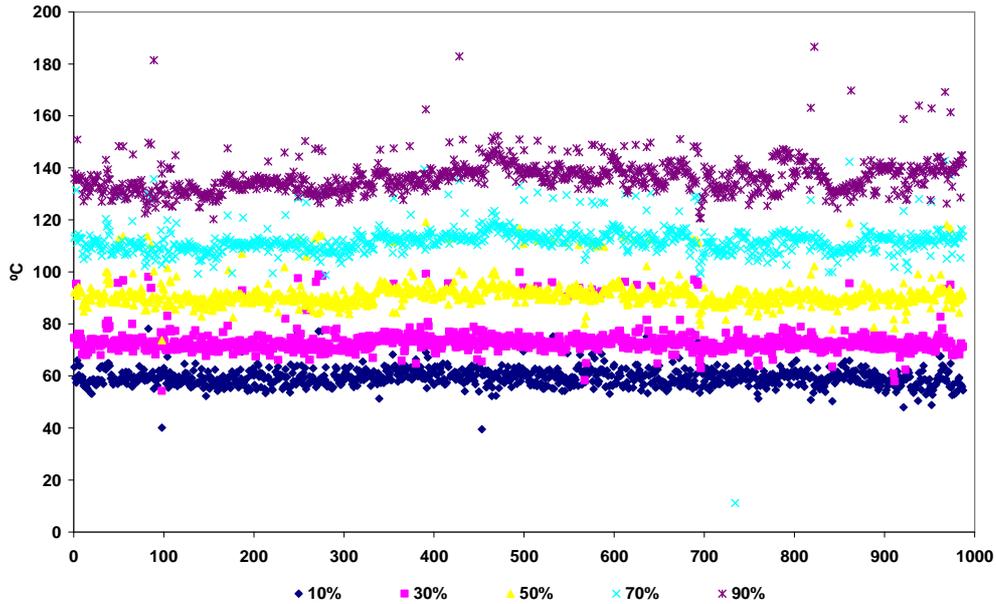


Figura 1: Exemplo de dados disponíveis das curvas ASTM para amostras de Naftas (Exemplo).

Os dados foram tratados estatisticamente: para identificação da assimetria ao modelo de distribuição normal, para o cálculo dos desvios padrões das amostras, para determinação dos valores mínimos e máximos e para delimitação da faixa de cobertura do modelo. Para os referidos cálculos foram utilizadas rotinas em ambiente Excel. Tais informações foram submetidos ao equacionamento mostrado no tópico a seguir, de forma a obter os parâmetros referenciados.

A obtenção do parâmetro de dilatação térmica seguiu os métodos utilizados por [5], [6], [7], [8] e [9].

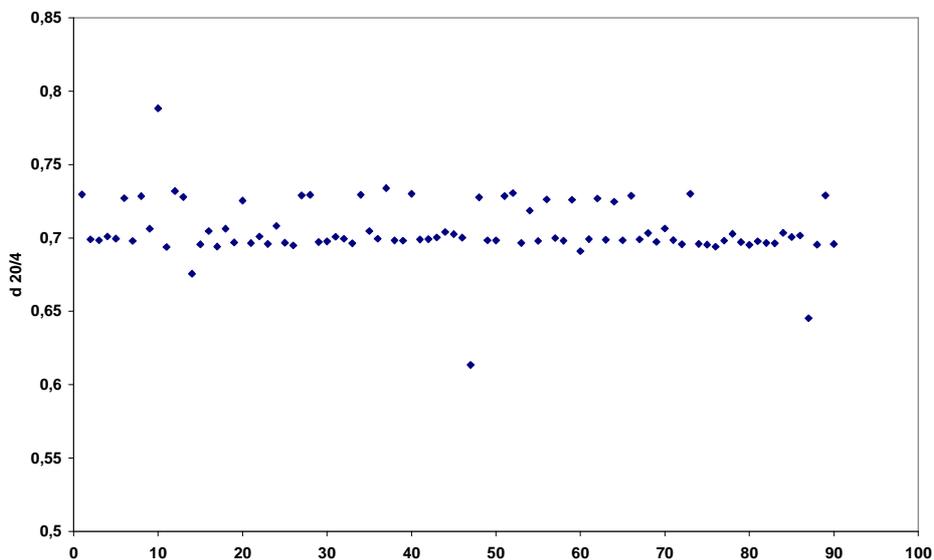


Figura 2: Dados disponíveis das densidades 20/4°C para amostras de Naftas (Exemplo).

3. PROPOSIÇÃO DO MODELO

O modelo de cálculo consiste em: a partir da curva ASTM, desenvolver a determinação do PEMV (Ponto de Ebulição Médio Volumétrico). Conseqüentemente, os demais pontos de ebulição médios (PEMP, PEMM, PEMC e PEME) são determinados pela associação do PEMV e da inclinação da reta (obtido entre os pontos 10 e 90% recuperados da destilação (S_{10-90})), conforme definição:

$$S_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80} \quad (1)$$

Utilizando-se a correlação de Zhou conforme descrita em [11], tem-se:

$$PEMP = PEMV + \Delta_1 \quad (2)$$

Considerando-se:

$$LN \Delta_1 = -3,64991 - 0,0027060 PEMV^{0,6667} + 5,16388 S_{10-90}^{0,25} \quad (3)$$

$$PEMM = PEMV - \Delta_2 \quad (4)$$

Tendo-se:

$$LN \Delta_2 = -1,15158 - 0,011810 PEMV^{0,6667} + 3,70684 S_{10-90}^{0,3333} \quad (5)$$

$$PEMC = PEMV - \Delta_3 \quad (6)$$

Onde:

$$LN \Delta_3 = -0,8268 - 0,089970 PEMV^{0,6667} + 3,70684 S_{10-90}^{0,45} \quad (7)$$

$$PEMe = \frac{PEMM + PEMC}{2} = PEMV - \Delta_4 \quad (8)$$

$$LN \Delta_4 = -1,53181 - 0,012800 PEMV^{0,6667} + 3,64678 S_{10-90}^{0,3333} \quad (9)$$

Obs: Todas as temperaturas em graus Celsius.

Determinados os valores para o PEMMw, para o grau API associado, utilizou-se do método de cálculo em diferentes temperaturas para calcular as densidades necessárias para aplicação na expressão de determinação da dilatação cúbica, conforme descrito em [11]. Correlacionando o logaritmo neperiano entre a razão da densidade de referência (20°C) e a densidade da temperatura calculada, com a diferença entre a temperatura e a temperatura de referência), tem-se da inclinação o coeficiente de dilatação cúbica, conforme equação (10).

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho} = \beta(T - T_0) \quad (10)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a aplicação do modelo apresentado [13], tem-se que a partir da curva ASTM foi possível a determinação do PEMV e os demais pontos de ebulição médios PEMP, PEMM, PEMC e PEME, por meio da correlação a partir do PEMV e da inclinação da reta (S_{10-90}).

Tais determinações consideraram o perfil de valores médios, mínimos e máximos, para um elenco de 700 amostras analisadas num período de 12 meses de processamento, em campanhas para produção de diesel e asfalto.

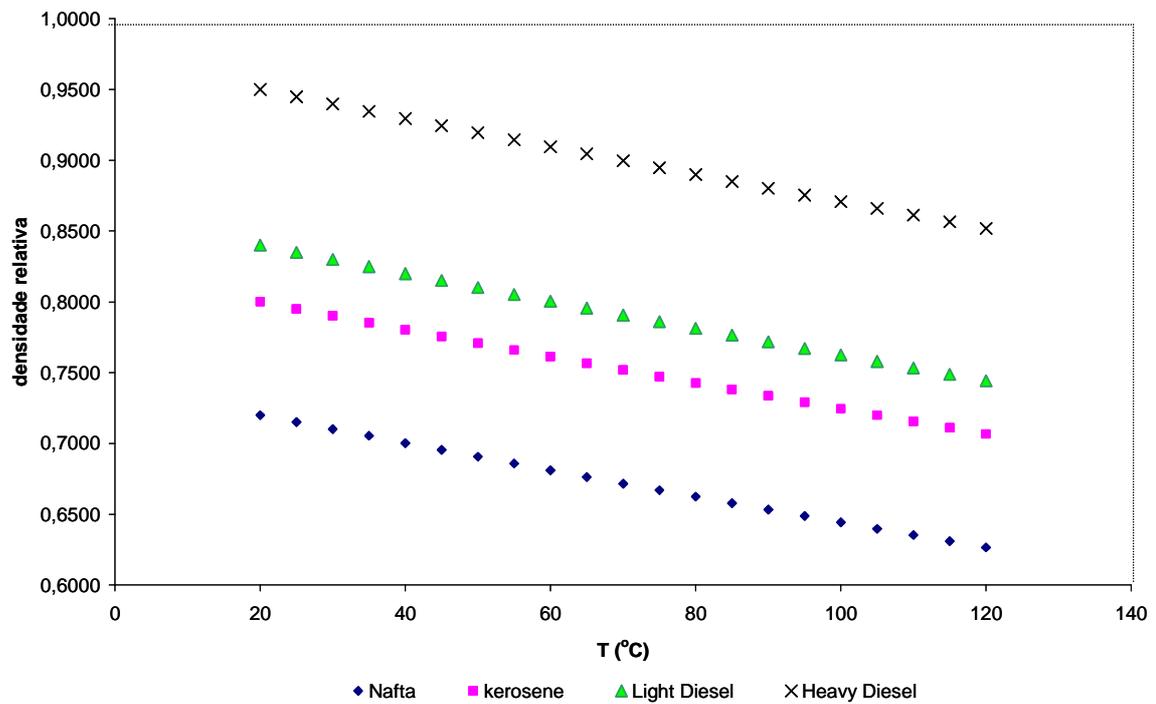


Figura 3: Dados disponíveis das curvas ASTM para amostras de Derivados de Petróleo.

Considerando a compilação das equações, em ambiente Excel, obteve-se o perfil de diferentes densidades em diferentes faixas de temperatura, conforme apresentado na Figura 3. Logo, aplicando-se ao modelo de determinação da dilatação cúbica, tem-se, conforme a Figura 4, a determinação analítica do coeficiente de dilatação térmica (β).

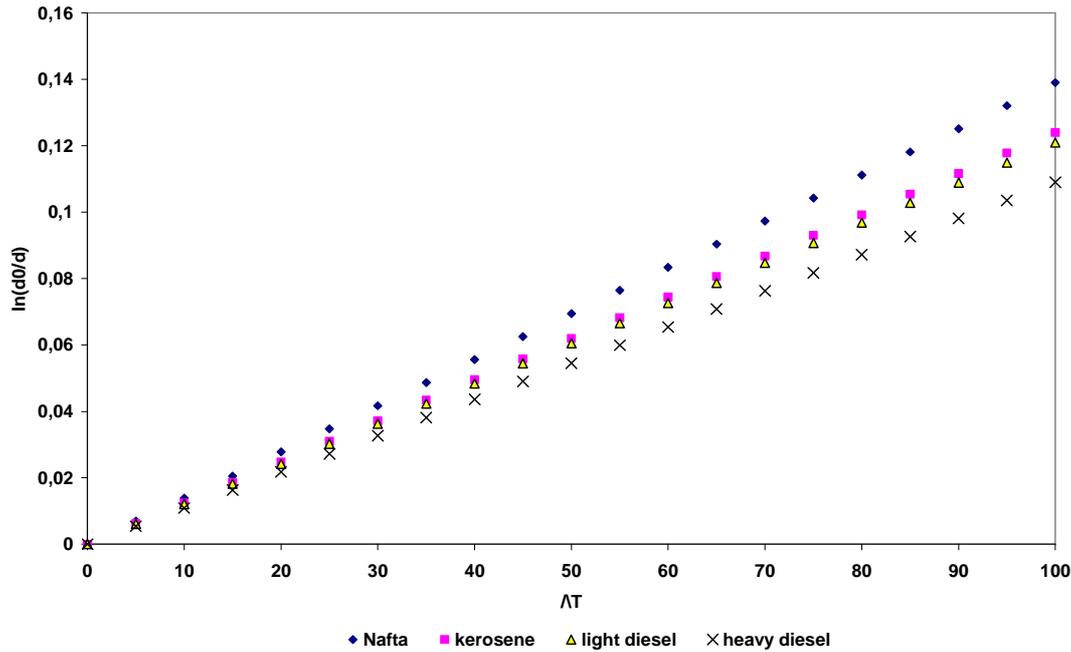


Figura 4: Ajustes para a determinação do Coeficiente de Dilatação Cúbica para as diferentes correntes de Petróleo de uma Refinaria.

Considerando os coeficientes (β) obtidos, os valores foram comparados a outros fluidos oleosos com determinação por meio de cálculos semelhantes para a determinação pela variação da densidade em diferentes temperaturas. Os resultados do comparativo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados comparativos para o coeficiente de dilatação térmica de fluidos oleosos.

Produto	API	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) 10^4	R^2
Nafta	65,0	13,9 \pm 1,90	0,9992
Querosene	45,4	12,4 \pm 2,10	0,9998
Diesel Leve	37,0	12,1 \pm 1,88	0,9999
Diesel Pesado	17,4	10,9 \pm 1,60	0,9998

Os resultados obtidos mostraram-se dentro das faixas indicadas pela literatura [13], em termos de ordem de grandeza (conforme descrevem alguns projetos de válvulas de segurança), porém, com os desvios que chegam cerca de 15% dos valores indicados para consideração nos projetos. Como esperado, o efeito da dilatação térmica é inversamente proporcional aos valores do grau API dos fluidos.

5. CONCLUSÃO

A adoção de tal mecanismo de cálculo é bastante simples (por considerar dados já disponíveis nos sistemas de controle das refinarias de petróleo) e agrega uma boa correção para a previsão dos parâmetros estimados, atualmente, que são utilizados nos projetos nos sistemas de refino. Bem como, faz uso de informações já disponíveis no elenco de variáveis de monitoração da operação das plantas, não havendo distinção do seu ajuste para nenhum dos produtos avaliados nesse trabalho.

Para as correntes analisadas, em cerca de mais de 700 análises experimentais, obteve-se valores entre 10,9 a 13,9 $\times 10^{-4}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o coeficiente de dilatação térmica, compatível com dados disponíveis na literatura, para correntes de nafta, diesel e querosene. Os modelos tiveram ajustes com coeficientes de determinação da ordem de 99,9%.

Observou-se que os componentes com maior grau API apresentaram os maiores valores para o coeficiente de dilatação térmica.

Considerando os valores obtidos, entende-se que o referido método foi validado para outras correntes derivadas do petróleo, além das já divulgadas na literatura para o emprego do modelo em correntes de nafta [13]. Logo, torna-se uma forma para determinação indireta do coeficiente de dilatação térmica para diferentes correntes do processo de refino, sobretudo oriundas dos processos diretos da destilação.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a revista *Scientia Plena* pela oportunidade de divulgar o trabalho.

-
1. API. American Society for Testing and Materials, Mars, Pennsylvania, USA, 2003; D-6352-03, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700 °C by Gas Chromatography.
 2. ASTM. Standards on Chromatography, American Society for Testing and Materials, Mars, Pennsylvania, USA, 1989; D-2887 p. 216, D-3710 p. 441, D-5307 p. 564, Proposed Test Method for Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography p. 771, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Paraffin Wax by Gas Chromatography p.778, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Crude Petroleum, p. 790.
 3. CABRAL, F.; LAGO, A. Física 2. São Paulo: Harbra, 2002, 516p.
 4. CALLISTER, W. . Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002. p.450.
 5. CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de soluções de sacarose. In: Semana de tecnologia em alimentos, 5., Ponta Grossa. Anais... Ponta Grossa: UTFPR, 2007. CDROM.
 6. CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão. REVISTA PUBLICATIO UEPG – Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharias, v. 11, n. 3, p. 27-31, Dez. 2005.
 7. CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de soja (Glicine max). Revista Tecnológica, v. 17, p. 13-18, 2008.
 8. CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de gergelim (*Sesamum indicum* L.) através da aplicação de regressão linear. Revista exacta, v.3, n.1, 2010.
 9. CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica e da energia de ativação do óleo bruto de mamona através da aplicação da análise de regressão linear. E-xacta, Belo Horizonte, v. 4, n. 3, p. 7-18. (2011). Editora UniBH. Disponível em: www.unibh.br/revistas/exacta/. Acesso em: 20/03/2012.
 10. EGGERTSEN, F. T.; GROENNINGS, S.; HOLST, J. J.; Anal. Chem. 1960, 32, 904.
 11. FARAH, M. A. Petróleo e Derivados I – Caracterização do Petróleo e Seus Produtos; Curso de Formação em Engenharia de Processamento de Petróleo. UERJ/PETROBRAS, 2006.
 12. INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e massa. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1998, 494p.
 13. JERONIMO, C. E. M. Predição do Coeficiente de Dilatação Térmica de Naftas pela Curva de Destilação ASTM. Rev. Virtual Quim. Vol 4. No. 4, p. 405-412. 2012.
 14. MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
 15. NOEL, F.; J. High Resoln. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1988, 11, 837.
 16. PADILHA, A.F. Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1997, 349p.
 17. ROUSSIS, S. G.; FITZGERALD, W.P.; Anal. Chem. 2000, 72, 1400.
 18. SCHWARTZ, H. E.; ROBERT, G. B.; MIECZYSLAW, M. B.; FU, S.; Anal. Chem. 1987, 59, 1393.
 19. SMITH, J. & VAN NESS, H. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.
 20. SONNTAG, R. . et al. Fundamentos da Termodinâmica. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1998. p.357.
 21. UKWUOMA, O.; Pet. Sci. Technol. 2002, 20, 525.