

Artigo

Predição do Coeficiente de Dilatação Térmica de Naftas pela Curva de Destilação ASTM

Jerônimo, C. E. M.

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (4), 405-412. Data de publicação na Web: 10 de agosto de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Prediction of the Coefficient of Thermal Expansion of Naphtha for ASTM Distillation Curve

Abstract: This paper describes a calculation mechanism obtained from experimental data of ASTM and d20/4 curves to determine the volumetric expansion of naphtha. The study included historical data (experimental) of naphtha from directly distillation samples produced in a Brazilian refinery for a period of one year processing, considering the different loads used for this production. The data selection and calculations were performed at idealized routine in Excel®, with values of process streams. The results were within the ranges indicated by the literature in terms of magnitude, but with deviations of less than 15% of the values listed for consideration in the projects. The adoption of this calculation mechanism is quite simple (as it considers data already available in the refineries' control systems) and adds a good adjustment for the parameters prediction to be used in design and sizing of safety valves (PSV - Pressure Safety and Relief Valve).

Keywords: Thermal expansion; cubic expansion; coefficient of thermal expansion.

Resumo

Este trabalho descreve um mecanismo de cálculo a partir de dados experimentais das curvas ASTM e da d20/4 da determinação da dilatação volumétrica de amostras de naftas. O estudo considerou dados históricos (experimentais) de amostras de nafta da destilação direta, produzida em uma refinaria brasileira, em um período de um ano de processamento, considerando as diferentes cargas utilizadas para essa produção. Os cálculos e a seleção dos dados foram feitos por rotinas implementadas em planilhas eletrônicas, com valores das correntes de processo. Os resultados obtidos mostraram-se dentro das faixas indicadas pela literatura, em termos de ordem de grandeza, porém com desvios inferiores a 15% dos valores indicados para consideração nos projetos. A adoção desse mecanismo de cálculo é bastante simples, porque considera dados já disponíveis nos sistemas de controle das refinarias produtoras de gasolina e agrega uma boa correção para a previsão dos parâmetros a serem utilizados nos projetos e no dimensionamento de válvulas de segurança (PSV - Pressure Safety and Relief Valve).

Palavras-chave: Dilatação térmica; dilatação cúbica; coeficiente de dilatação térmica.

* Universidade Potiguar, Av. Eng. Roberto Freire, 9036, CEP: 59090-000, Ponta Negra, Natal-RN, Brasil.

✉ c_enrique@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20120031](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120031)

Predição do Coeficiente de Dilatação Térmica de Naftas pela Curva de Destilação ASTM

Carlos Enrique de M. Jerônimo

Universidade Potiguar, Av. Eng. Roberto Freire, 9036, CEP: 59090-000, Ponta Negra, Natal-RN, Brasil.

* c_enrique@hotmail.com

Recebido em 8 de abril de 2012. Aceito para publicação em 8 de julho de 2012

1. Introdução
2. Metodologia
3. Proposição do Modelo
4. Resultados
5. Conclusões

1. Introdução

As propriedades térmicas podem ser padronizadas e dimensionadas por cálculos de engenharia e essas informações dizem respeito à resposta ou reação dos materiais à aplicação de calor. São consideradas como propriedades térmicas: a capacidade calorífica, a expansão térmica e a condutividade térmica conforme descrevem Callister¹ e Incropera².

Os materiais tendem a ser comportar de forma diferente à variação da temperatura, seja essa reação linear, em área ou volumétrica. As dimensões de alguns materiais variam muito com o aumento da temperatura, enquanto outros praticamente não se alteram.³ Em especial, tal comportamento é relacionado à distância entre as espécies químicas que os formam e, conseqüentemente, ao estado físico

dos materiais.⁴

Os líquidos e gases se comportam de forma distinta dos sólidos. Dessa forma, o estudo da dilatação térmica em líquidos e gases limita-se à dilatação volumétrica e, por isso, é importante conhecer o coeficiente de expansão térmica (volumétrico), de forma a projetar equipamentos e acessórios considerando a dilatação provocada pelas fortes variações de temperatura e as alterações do volume dos líquidos.³

A expansão térmica relaciona-se diretamente à composição química dos líquidos. O coeficiente de expansão térmica, também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica, indica a variação de volume provocada pela variação da temperatura enquanto a pressão permanece constante, de acordo com a equação 1.⁵

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

Onde: β é o coeficiente de dilatação volumétrica do fluido, V é o volume, T é a temperatura e P é a pressão.

Van Ness³ define o coeficiente de expansão térmica (β) como compressibilidade isobárica, uma

vez que a pressão é constante. As espécies químicas (átomos, moléculas e íons) que formam os materiais

mantêm-se coesas por um balanço entre interações “interespecies” atrativas e repulsivas. O aquecimento provoca a excitação vibracional e rotacional a níveis excitados, o que leva ao aumento da frequência e, em consequência, a amplitude de vibração e a distância média entre os átomos também aumenta.⁴

O coeficiente de expansão térmica é um parâmetro com inúmeras aplicações na indústria do petróleo, sobretudo, pelas oscilações de temperatura no processamento e armazenamento, bem como, por lidar com fluidos que sofrem variações de densidade quando sua composição se altera. Logo, torna-se um valor de difícil padronização e com severas limitações de determinação experimental.

A dilatação cúbica (também chamada de volumétrica) é definida como a variação percentual do volume de líquido para cada 1°C de variação na sua temperatura. Diante disso, a determinação experimental dessa propriedade pode ser realizada mediante a relação entre os valores da densidade em diferentes temperaturas, com a massa constante para que tal efeito seja medido com precisão. As medidas de densidade usuais em refinarias de petróleo são feitas em 20°C e não são disponibilizados outros valores para caracterizar o efeito da temperatura sobre essa propriedade.⁶

Na indústria do petróleo, a destilação é o processo de separação mais utilizado.⁷ 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 do processo e a garantia de sua qualidade. Os primeiros procedimentos de destilação, padronizados pela “*American Society for Testing and*

Materials” (ASTM), datam de 1926.⁸ Sendo tais determinações analíticas incorporadas aos dados rotineiros da monitoração e do controle de uma refinaria de petróleo.⁸⁻¹⁰

A atual rotina para elaboração de projetos que requerem o parâmetro de dilatação cúbica ou expansão térmica de naftas e outros produtos leves utiliza as normas ASTM¹¹ ou API¹² para estimar faixas dessa grandeza, sem considerar as diferentes rotas de obtenção, bem como, o petróleo de origem. Tais estimativas impõem aos projetos um indicador de erro considerável (superior a 25%), e reduz a exatidão nos dimensionamentos realizados. Consequentemente, geram-se para esses projetos, procedimentos mais conservativos e mais onerosos para o dimensionamento de PSVs (*Pressure Safety and Relief Valve*) e outros sistemas em que esse parâmetro seja considerado. Além disso, a infraestrutura disponível na maioria das refinarias produtoras de gasolina tem 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 do aumento na sobrecarga nas rotinas de análises.

A Figura 1 mostra uma PSV muito comum no dia a dia: a válvula acoplada à panela de pressão. Por analogia, o procedimento em equipamentos industriais que envolvem vasos pressurizados com hidrocarbonetos tende a incluir as chamadas PSVs, com funcionalidade semelhante. Esses equipamentos devem ser projetados considerando as expansões térmicas dos fluidos, de forma a atenuar tais impactos.



Figura 1. Analogia a um vaso de pressão com sua PSV. Fonte: Autor

O API¹² – *Technical Data Book – Petroleum Refining* apresenta um método rápido e preciso que leva em consideração as características dos derivados produzidos do petróleo.⁶ Este método utiliza o grau

API e o Ponto de Ebulição Médio Mediano (PEMM_w) para calcular a densidade na temperatura desejada. Diante das entradas requeridas pelo modelo API, necessita-se das curvas ASTM e da conversão das

densidades $d_{20/4}$ para a $d_{15,6/15,6}$. Ou seja, a partir de dados obtidos diariamente no controle de qualidade dos produtos obtidos numa refinaria de petróleo, é possível estimar o comportamento desse produto na expansão provocada pela elevação da temperatura.

Diante da possibilidade do cálculo matemático das densidades em diferentes temperaturas, este trabalho apresenta um método de extrapolação do coeficiente de expansão térmica com base nos dados das curvas ASTM para frações de naftas de correntes diretas da destilação, combinando os métodos API¹ e Canciam.¹³⁻¹⁷

2. Metodologia

O modelo matemático utilizado neste trabalho foi ajustado a partir dos dados das curvas ASTM e $d_{20/4}$. Para validação dos modelos foram obtidos dados de laboratório da rotina de monitoramento de uma

refinaria brasileira de petróleo produtora de combustíveis, para amostras de nafta durante um ano de campanha (para diferentes focos de produção em diversos cenários de produção e elenco de petróleos). Os dados coletados para as amostras consistiram das curvas ASTM² e $d_{20/4}$, conforme apresentado nas Figuras 2 e 3.

Os dados foram tratados estatisticamente com monitoração dos seguintes parâmetros: identificação da assimetria ao modelo de distribuição normal, o cálculo dos desvios padrões das amostras, determinação dos valores mínimos e máximos e delimitação da faixa de cobertura do modelo. Para os referidos cálculos foram utilizadas rotinas em ambiente Excel.

Os dados experimentais foram submetidos ao modelo proposto para obtenção dos parâmetros referenciados.

O cálculo do parâmetro de dilatação térmica seguiu os métodos utilizados por Canciam.¹³⁻¹⁷

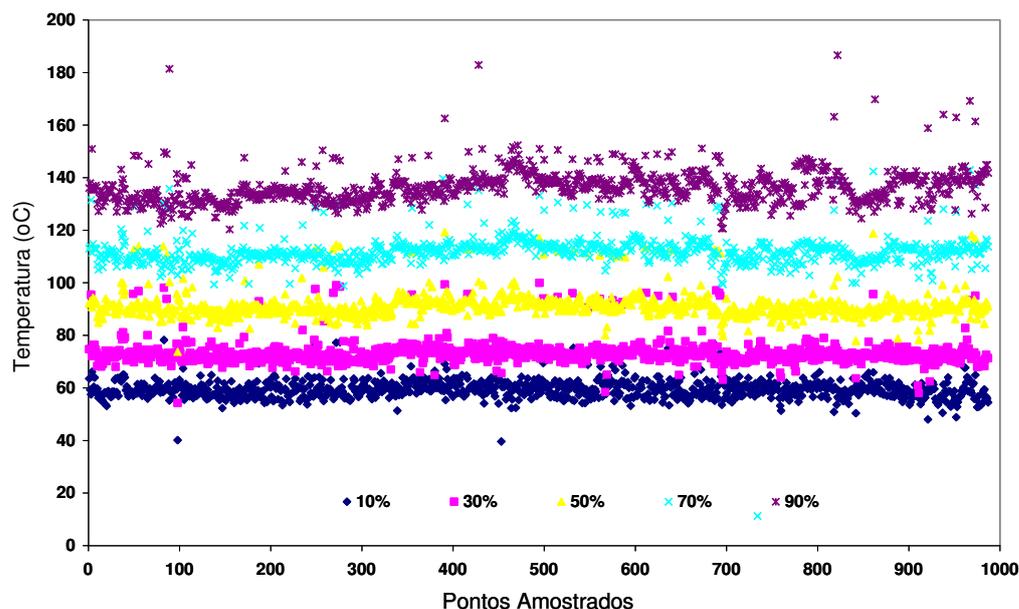


Figura 2. Dados disponíveis das curvas ASTM para amostras de Naftas

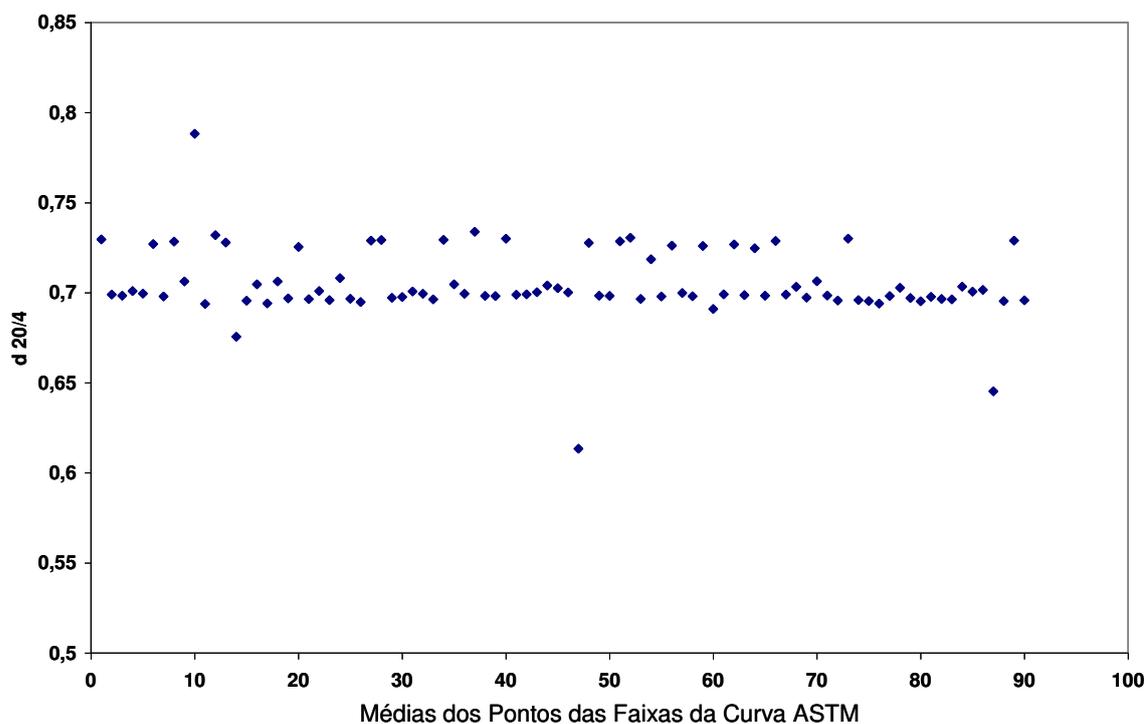


Figura 3. Dados disponíveis das densidades 20/4°C para amostras de naftas

3. Proposição do modelo

O modelo de cálculo emprega como fonte de dados a curva ASTM para a determinação do PEMV (Ponto de Ebulição Médio Volumétrico). Consequentemente, os demais pontos de ebulição

médios (em massa [PEMP], quantidade de matéria [PEMM], médio cúbico [PEMC] e mediano [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 definido na equação 2.

$$S_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80} \quad (\text{Eq. 2})$$

Utilizando-se a correlação de Zhou⁶, tem-se:

$$\text{PEMP} = \text{PEMV} + \Delta_1 \quad (\text{Eq. 3})$$

Considerando-se:

$$\ln \Delta_1 = -3,64991 - 0,0027060 \text{ PEMV}^{0,6667} + 5,16388 S_{10-90}^{0,25} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{PEMM} = \text{PEMV} - \Delta_2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Tendo-se:

$$\ln \Delta_2 = -1,15158 - 0,011810 PEMV^{0,6667} + 3,70684 S_{10-90}^{0,3333} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$PEMC = PEMV - \Delta_3 \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

$$\ln \Delta_3 = -0,8268 - 0,089970 PEMV^{0,6667} + 3,70684 S_{10-90}^{0,45} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$PEMe = \frac{PEMM + PEMC}{2} = PEMV - \Delta_4 \quad (\text{Eq. 9})$$

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

Obs: Todas as temperaturas devem estar em graus Celsius.

Determinados os valores de PEMM, 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.⁶ A equação (11) permite a determinação do coeficiente de dilatação cúbica, levando em consideração a regressão linear entre razão logarítmica da densidade (na temperatura de medição e a de referência em 20°C) e a variação de temperatura envolvida.

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho} = \beta(T - T_0) \quad (\text{Eq. 11})$$

4. Resultados e Discussão

Considerando a aplicação do modelo, adotou-se a seguinte rotina de cálculo: 1) a partir da curva ASTM foram determinados os PEMV; 2) na sequência, calculou-se os demais pontos de ebulição médios

PEMP, PEMM, PEMC e PEMe (correlação entre o PEMV e o 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.

Considerando a compilação das equações, em ambiente Excel, obteve-se o perfil de diferentes densidades em diferentes faixas de temperatura, conforme apresentado na Figura 4. Logo, aplicando-se ao modelo de determinação da dilatação cúbica, tem-se, conforme a Figura 5, a determinação analítica do (β), chamado de coeficiente de dilatação térmica (ou cúbica ou volumétrica).

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 da comparação são apresentados na Tabela 1.

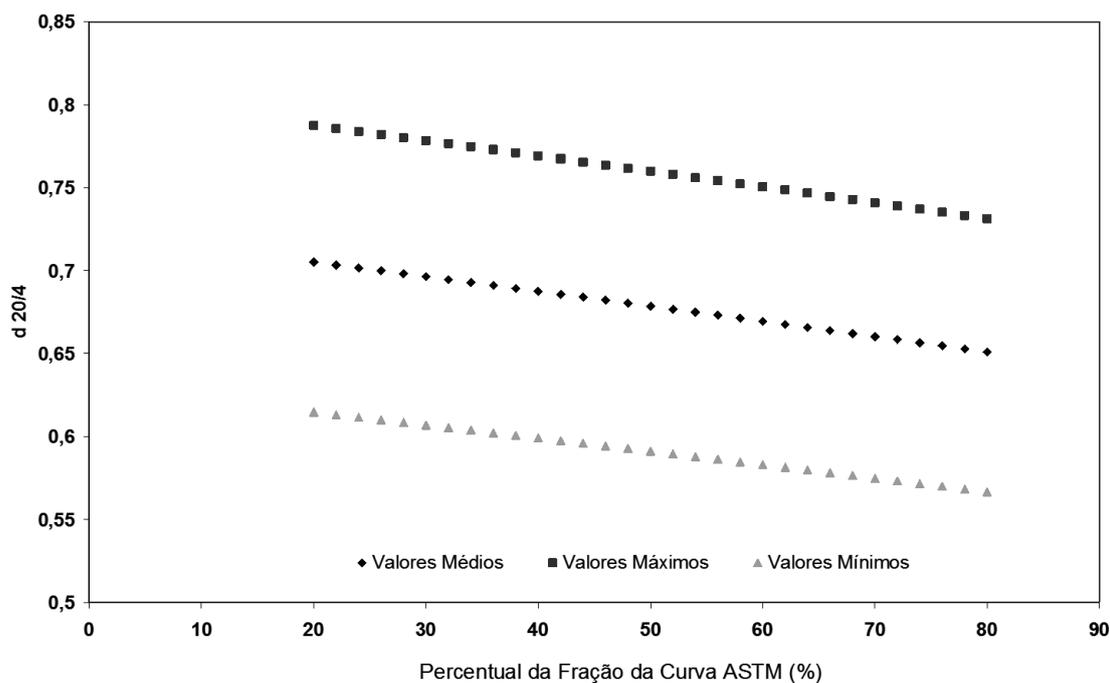


Figura 4. Densidade ($d_{20/4}$) das diferentes frações da curva ASTM (■ Valores máximos, ◆ Valores Médios e ▲ Valores mínimos)

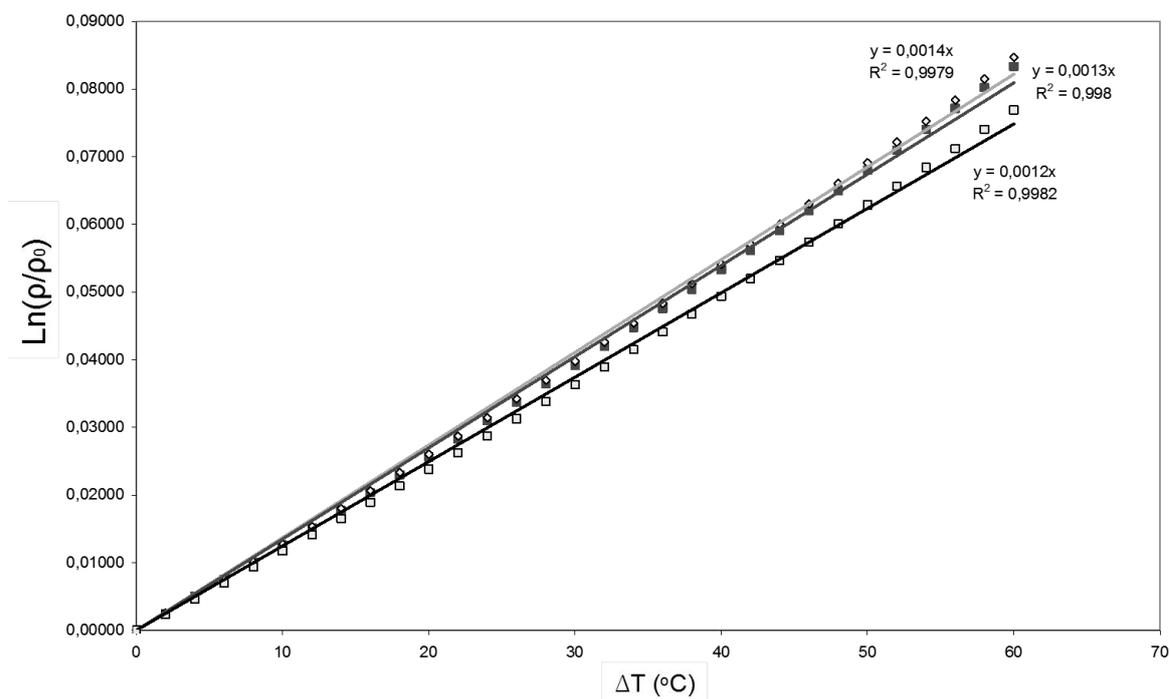


Figura 5. Ajustes para a determinação do coeficiente de dilatação térmica (ou volumétrica), conforme equação (11), onde: ■ Valores máximos, ◆ Valores Médios e ▲ Valores mínimos

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

Produto	API	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) 10^4	Fonte
Óleo de soja	17,4	7,46	Canciam (2008) ¹⁵
Óleo de algodão	17,6	7,46	Canciam (2005) ¹⁴
Óleo de gergelim	17,5	7,43	Canciam (2010) ¹⁶
Azeite de Oliva	18,1	7,20	Cabral e Lago (2002) ¹⁸
Nafta DD	65,0	13,9±1,90	-
Nafta (Literatura)	40-69	12 a 14,2	API (2003) ¹²

Os resultados obtidos mostraram-se dentro das faixas indicadas pela literatura, em termos de ordem de grandeza (conforme descrevem alguns fabricantes de PSVs). Porém, os desvios chegam próximos de 15% dos valores indicados para dimensionamento dessas válvulas. Como esperado, o efeito da dilatação térmica é inversamente proporcional aos valores do grau API dos fluidos.¹³⁻¹⁹

5. Conclusões

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, que são utilizados em projetos nos sistemas de refino. Bem como faz uso de informações já disponíveis no elenco de variáveis de monitoração da operação das plantas.

Para as correntes de nafta, em cerca de mais de 700 análises experimentais, obteve-se valores de $13,9 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o coeficiente de dilatação térmica, compatível com dados disponíveis na literatura.

Os valores obtidos sugerem uma nova metodologia de determinação indireta do coeficiente de dilatação térmica para naftas oriundas da destilação.

Referências Bibliográficas

¹ Callister, W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, 1a. ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2002.

² Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 3a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.

³ Van Wylen, G. J.; Sonntag, R. E.; *Fundamentos da Termodinâmica*, 4a. ed., Edgard Blücher: São Paulo,

1998.

⁴ Padilha, A. F.; *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades*, 1a. ed., Hemus: São Paulo, 1997.

⁵ Ukwuoma, O. *Pet. Sci. Technol.* **2002**, *20*, 525. [CrossRef]

⁶ Farah, M. A.; *Petróleo e Derivados I: Caracterização do Petróleo e Seus Produtos; Curso de Formação em Engenharia de Processamento de Petróleo*, 1a. ed., Petrobras: Rio de Janeiro, 2006.

⁷ Eggertsen, F. T.; Groennings, S.; Holst, J. J. *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 904. [CrossRef]

⁸ 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.

⁹ Grutterink, D.; *Nota de aplicação*, 2a. ed., HP: São Paulo, 1995.

¹⁰ Roussis, S. G.; Fitzgerald, W.P. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1400. [CrossRef]

¹¹ Incropera, F. P.; Dewitt, D. P.; *Fundamentos de transferência de calor e massa*, 1a. ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1998.

¹² API. American Society for Testing and Materials, Mars, Pennsylvania, USA, 2003; D-6352-03.

¹³ Canciam, C. A.; *Semana de tecnologia em alimentos*, Ponta Grossa, Brasil, 2007.

¹⁴ Canciam, C. A. *Publicatio UEPG* **2005**, *11*, 27. [Link]

¹⁵ Canciam, C. A. *Revista CIATEC – UPF* **2008**, *17*, 13. [Link]

¹⁶ Canciam, C. A. *e-Xacta* **2010**, *3*, 13. [Link]

¹⁷ Canciam, C. A. *e-Xacta* **2011**, *4*, 7. [Link].

¹⁸ Cabral, F.; Lago, A.; *Física 2*, São Paulo: Harbra, 2002.

¹⁹ Noel, F. J. *High Resoln. Chromatogr. Chromatogr.* **1988**, *11*, 837. [CrossRef]