



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

David Caetano Santos

**Estudo de estabilidade de petróleos e modelagem do parâmetro de  
solubilidade de petróleos e asfaltenos**

Rio de Janeiro

2017

David Caetano Santos

**Estudo de estabilidade de petróleos e modelagem do parâmetro de solubilidade de  
petróleos e asfaltenos**



Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Márcio Luís Lyra Paredes  
Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S237 Santos, David Caetano

Estudo de estabilidade de petróleos e modelagem do parâmetro de solubilidade de petróleos e asfaltenos. / David Caetano Santos. – 2017.

193 f.

Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes

Co-orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Petróleo - Teses. 2. Asfalteno – Teses. 3. Solubilidade – Teses I. Paredes, Márcio Luis Lyra II. Lima, Eduardo Rocha de Almeida III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 622.323

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

David Caetano Santos

**Estudo de estabilidade de petróleos e modelagem do parâmetro de solubilidade de  
petróleos e asfaltenos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 16 de outubro de 2017

Orientadores:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Instituto de Química - UERJ

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Cláudio Dariva

Instituto de Tecnologia e Pesquisa - UNIT

---

Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

Escola de Química - UFRJ

---

Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo

Miguêz de Melo - Petrobras

---

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2017

## **DEDICATÓRIA**

Dedico e apresento a Deus este trabalho que me foi confiado, pois ao longo desses quase cinco anos de doutorado Ele demonstrou sua fidelidade me capacitando para desenvolver com excelência esta tese.

Dedico a minha esposa Lucivania por sempre compreender a necessidade de por muitas vezes ter que colocar este trabalho como prioridade. Também pelo incentivo e apoio que ultrapassou todos os limites, a partir do qual ela demonstrou seu verdadeiro amor e amizade.

Dedico aos meus pais Adabel Caetano e Vilma Magalhães, pela educação que recebi, a qual é um legado que sempre abriram muitas portas em minha vida.

Dedico também aos meus filhos Davi e Amanda que são as minhas principais fontes de motivação.

## **AGRADECIMENTOS**

Aproveito este espaço para expressar a gratidão e admiração que tenho pelos professores Márcio Luís Lira Paredes e Eduardo Rocha de Almeida Lima do Instituto de Química da UERJ, os quais me aceitaram como aluno de doutorado investindo muita dedicação e paciência nesse processo de orientação. Tal investimento me possibilitou avançar muitas etapas da minha vida profissional. Sem dúvida, as páginas desta tese indicam a qualidade da orientação que recebi.

Agradeço a Petrobras S.A. por financiar parte dos estudos, além de todo apoio material para a pesquisa.

Também a CAPES pelo financiamento de bolsas de estudo durante todo o período de doutoramento.

Mas quem sou eu, e quem é o meu povo para que pudéssemos contribuir tão generosamente como fizemos? Tudo vem de ti, e nós apenas te demos o que vem das tuas mãos.

*1 Crônicas 29:14*

## RESUMO

Santos, David Caetano. *Estudo de estabilidade de petróleo e modelagem do parâmetro de solubilidade de petróleo e asfaltenos*. Brasil, 2017, 285f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O desenvolvimento de modelos para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleo e frações pesadas é o principal motivador deste estudo. Esta propriedade vem se tornando uma referência para inúmeras aplicações na indústria de petróleo e tem encontrado sua maior aplicação para previsão da compatibilidade e estabilidade de petróleo. O parâmetro de solubilidade é uma propriedade termodinâmica que “nasce” dentro da concepção de uma teoria de soluções - a chamada teoria das soluções regulares - idealizada por J. H. Hildebrand e pode ser facilmente calculada a partir da entalpia de vaporização e dados de composição de misturas. No entanto, a obtenção dos dados dessas duas propriedades para petróleo é uma etapa crítica, desde que são misturas extremamente complexas em termos composicionais e possuem frações que não vaporizam, as quais são justamente as principais responsáveis por problemas relacionados à incompatibilidade e instabilidade de misturas de petróleo. Desta forma, nesta tese, foram realizadas várias ratificações relacionadas a um método experimental para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleo o qual é baseado em dados de floculação dos asfaltenos. O valor numérico obtido a partir desse método é considerado um dado pseudoexperimental e se tornou uma ferramenta útil para mensurar a qualidade dos resultados obtidos a partir dos novos modelos propostos nessa tese. A partir de então, exploraram-se as informações termodinâmicas existentes entre a energia coesiva e à pressão interna para calcular o parâmetro de solubilidade dos petróleo. Embora esta relação já tenha sido objeto de numerosos estudos, ainda não tinha sido explorada sistematicamente para petróleo. Dados de velocidade do som, densidade e capacidade calorífica a pressão constante de hidrocarbonetos puros foram utilizados para ajustar os modelos. Portanto, são propostos modelos para estimar o parâmetro de solubilidade de petróleo em uma forma termodinamicamente consistente usando apenas propriedades monofásicas ao invés dos dados usuais de vaporização. Novas correlações empíricas baseadas na relação da energia potencial e em simplificações da expressão analítica da pressão interna também são propostas. A modelagem termodinâmica dos dados experimentais de floculação dos asfaltenos foi realizada a partir de modificações dos chamados “modelos de solubilidade”. Como resultado, são demonstradas algumas modificações e estratégias numéricas para a utilização desses modelos que renderam bons resultados tanto qualitativos quanto quantitativos. Por fim, foi desenvolvida uma equação de estado cúbica parametrizada somente com dados de sistemas monofásicos mais o parâmetro de solubilidade. Com esta proposta, além do parâmetro de solubilidade, o coeficiente de compressibilidade isotérmica, o coeficiente de expansão térmica, a velocidade do som e a densidade de hidrocarbonetos tipicamente encontrados nas frações  $C_{7+}$  foram adequadamente modelados. Além disso, o modelo proposto prevê um fator de compressibilidade crítico dependente da substância. Na medida em que (até onde se pôde averiguar) nenhuma equação de estado cúbica disponível na literatura foi capaz de prever o parâmetro de solubilidade, mantendo uma descrição adequada das propriedades PVT (especialmente a compressibilidade de líquidos), esses resultados são importantes, pois demonstram que estratégias numéricas diferenciadas para a parametrização desse tipo de

equação são eficazes e possibilitam avançar em aplicações em que as equações de estado cúbicas encontram dificuldades.

Palavras-chave: Petróleo. Asfalto. Parâmetro de solubilidade. Pressão interna.

## ABSTRACT

Santos, David Caetano, *Study of Petroleum Stability and Modeling of the Solubility Parameter of Petroleum and Asphaltenes*, Brazil, 2017, 285f. Thesis (PhD in chemical engineering) - Institute of Chemistry, Rio de Janeiro State University, Rio de Janeiro, 2017.

The development of models for the prediction of the solubility parameter of crude oils and heavy oil fractions is the main motivator of this study. This property has become a reference for several applications in the petroleum industry and it has been applied mainly for the prediction of compatibility and stability of crude oils. The solubility parameter is a thermodynamic property that is originated from the solution theory - the so-called Regular Solution Theory - idealized by J. H. Hildebrand and it can be easily calculated from the enthalpy of vaporization and mixture composition data. However, obtaining data of these two properties for crude oils is a critical step since they are extremely complex mixtures in terms of their composition and have non-vaporizing species, which are precisely the main responsible for problems related to incompatibility and instability of crude oil mixtures. Thus, in this thesis, several ratifications were made related to an experimental method for predicting solubility parameter of crude oils, which is based on asphaltene flocculation data. The numerical value obtained from this method is considered a pseudo-experimental data, representing a useful tool to measure the quality results obtained from the new models proposed in this thesis. Thereby, the thermodynamic information between the cohesive energy and the internal pressure was used to calculate the solubility parameter of crude oils. Although this relationship has already been addressed by several works, it has not yet been systematically explored for crude oils. Speed of sound, density and heat capacity at constant pressure data of pure hydrocarbons were used to adjust the models. Therefore, thermodynamically consistent models are proposed to estimate the solubility parameter of crude oils using only single-phase properties rather than the usual vaporization data. New empirical correlations based on the relation of potential energy and on simplifications of the analytical expression of internal pressure are also proposed. The thermodynamic modeling of experimental asphaltene flocculation data was performed from modifications on the so-called "solubility models". As a result, these modifications coupled with adequate numerical strategies yielded good qualitative and quantitative results that had not yet been demonstrated in the literature. Finally, a cubic equation of state parameterized only with data from single-phase properties plus the solubility parameter data was developed. From this Equation, in addition to the solubility parameter, the coefficient of isothermal compressibility, coefficient of thermal expansion, speed of sound and density data of "heavy and complex" hydrocarbons were adequately fitted. In addition, the proposed cubic equation predicts a substance-dependent critical compressibility factor. As far as it can be ascertained, no cubic equation of state available in the literature was able to predict the solubility parameter, while maintaining an adequate description of the PVT properties, especially the compressibility of liquids. These results are important because they demonstrate that differentiated parameterization strategies for this type of equation are effective to advance in applications in which cubic equations of state have several limitations.

Keywords: Crude oil, asphaltene, solubility parameter, internal pressure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura. 1 - Estruturas de moléculas de asfalto já reportadas na literatura.....	30
Figura. 2 - Estrutura molecular dos asfaltenos. (1) modelo “ilha” e (2) modelo “arquipélago” .....	36
Figura 3 - Flocculação dos asfaltenos no petróleo em função da variação da pressão do poço em que $P_b$ é ponto de bolha e $P_F$ a pressão de início de flocculação.....	37
Figura 4 - Parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna para o benzeno a 303,15 K como uma função da variação da pressão.....	66
Figura 5 - Fluxograma da estratégia de cálculo. Os subscritos $o$ e $i$ estão relacionados com o petróleo e os seus cortes, respectivamente.....	97
Figura 6 - Fluxograma do método de extração dos asfaltenos C7I e C5I/C7S.....	98
Figura 7 - (a) Parâmetro atrativo aparente ( $a_{at}$ ) vs. temperatura. (b) Ajuste da função $a_c \cdot \alpha(T)$ a partir dos dados de $a_{at}$ vs. temperatura.....	105
Figura 8 - Previsão dos $\delta_{\acute{o}leo,i}$ do petróleo P1 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.....	118
Figura 9 - Previsão dos $\delta_{\acute{o}leo,i}$ do petróleo P2 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.....	118
Figura 10 - Previsão dos $\delta_{\acute{o}leo,i}$ do petróleo P3 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.....	119
Figura 11 - Previsão dos $\delta_{\acute{o}leo,i}$ do petróleo P4 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.....	119
Figura 12 - Previsão dos $\delta_{\acute{o}leo,i}$ do petróleo P5 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperatura de ebulição.....	120
Figura 13 - $\delta_{\acute{o}leo}$ previsto a partir das propriedades <i>bulk</i> versus $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$ para M2 a M10 levando em consideração os petróleos P1 a P5.....	121
Figura 14 Massas molares vs. $\Delta_{vap}h / M$ para cortes pertencentes ao óleo P2 estimados a partir dos modelos M2 a M6.....	122
Figura 15 - $\pi^{1/2}$ vs $\delta_{HD}$ de 61 substâncias orgânicas puras de diferentes classes a 25° C.....	124

Figura 16 - $\delta/\pi^{1/2}$ vs. respectivos parâmetros de solubilidade de algumas substâncias encontradas na Figura 15 a 25 °C. DMP = 3,3-dimetil-pentano, EE = etanoato de etila, TM = tetradecanoato de metila, i-BBZ = isobutil-benzeno, n-BBZ = n-butil-benzeno, i-PBZ = isopropil-benzeno, BZ = benzeno, p-XL = para-xileno, THF = tetraidrofurano, DEE = éter-dietílico.....	125
Figura 17 - Parâmetros de solubilidade vs. respectivos valores da razão $\delta/\pi^{1/2}$ para algumas das substâncias encontradas na Figura 15 em diferentes temperaturas. $T$ = temperatura, $M$ = massa molar, BZ = benzeno.....	127
Figura 18 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção dos valores iniciais das constantes $a_{at}(T)$ e $b_{rp}(T)$ .....	139
Figura 19 - Influência da escolha da função $\alpha(T)$ no ajuste dos pontos $a_{at}$ vs. $T$ . (a) Pontos do tipo $at_1$ . (b) Pontos do tipo $at_2$ .....	140
Figura 20 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção de estimativas iniciais para as funções $\alpha(T)$ e $\tau(T)$ e dos parâmetros $\varepsilon$ e $\sigma$ . Máx. inter. é o número máximo de iterações.....	141
Figura 21 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros $\varepsilon$ e $\sigma$ e das funções $\alpha(T)$ e $\tau(T)$ para o cálculo das propriedades de interesse.....	144
Figura 22 - Parâmetros da função $\alpha(T)_{M-C}$ estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15. (a) $a_1$ vs. $Z_c$ . (b) $a_2$ vs. $Z_c$ . (c) $a_3$ vs. $a_2$ . (d) $a_4$ vs. $a_3$ .....	146
Figura 23 - Parâmetros da função modificada $\tau(T)$ estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15. (a) $b_{1,2}$ vs. $b_{1,1}$ (b) $b_{1,2}$ vs. $T_c$ . (c) $b_{2,1}$ vs. $\sigma$ . (d) $b_{2,2}$ vs. $\sigma$ .....	147
Figura 24 - Valores dos parâmetros $\varepsilon$ estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15 versus seus respectivos fatores de compressibilidade crítico.....	148
Figura 25 - Coeficientes de expansão térmica experimental e calculados a partir do modelo.....	150
Figura 26 - Modificação no algoritmo do modelo para calcular as propriedades de interesse somente a partir da densidade e velocidade do som como dados de entrada.....	151

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Algumas técnicas que produzem resultados concordantes para tamanho molecular e massa molar dos asfaltenos.....	32
Tabela 2 -	Asfaltenos no petróleo: solução ou dispersão coloidal?.....	34
Tabela 3 -	Pressão interna do éter dietílico a 25 °C como uma função da pressão.....	65
Tabela 4 -	Especificação dos parâmetros das equações de estado cúbicas.....	81
Tabela 5 -	Erro médio (%) de previsão das equações de SRK, PR, SW, RKGD e HK obtidos a partir de cinco testes propostos por Harmens e Knapp (1980).....	83
Tabela 6 -	Algumas propriedades termodinâmicas de segunda ordem.....	88
Tabela 7 -	Densidade, °API e composição SARA das amostras de petróleos P1 a P8.....	91
Tabela 8 -	$\delta_{floc}$ e parâmetro de solubilidade ( $\delta_{\acute{o}leo}$ ) previsto para os petróleos P4, P5, P7 e P8 a partir do método experimental M1.....	108
Tabela 9 -	Parâmetros de solubilidade de Hansen do asfalteno C7I, valor da função objetivo ( $FO$ ) e valores máximos e mínimos da razão de fugacidade na condição de ELL do sistema asfalteno C7I/solvente previstos por diferentes combinações de modelos de solubilidade.....	111
Tabela 10 -	$\delta_{\acute{o}leo}$ em MPa <sup>1/2</sup> a 20 °C a partir do método M1 e dos modelos M2 a M10, e a diferença entre o máximo e o mínimo $\delta_{\acute{o}leo}$ previsto para cada petróleo ( $\Delta$ )...	114
Tabela 11-	Fração volumétrica prevista do petróleo P5 para garantir a estabilidade de misturas binárias com os petróleos P1, P2 e P3.....	116
Tabela 12-	Velocidade de som, densidade, coeficiente de compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica e capacidade calorífica a pressão constante dos petróleos P1 a P4 25 °C.....	134
Tabela 13-	Parâmetro de solubilidade a 25 °C dos petróleos P1 a P4 obtidos a partir dos dados de pressão interna ( $\delta_{IP}$ ), das correlações empíricas $\delta_{emp1}$ , $\delta_{emp2}$ , e dos modelos M2, M3 e M4.....	134
Tabela 14 -	Hidrocarbonetos utilizados para ajuste da equação de estado cúbica, quantidade de dados por substância ( $n_{exp}$ ), faixa de temperatura e respectivas referências dos dados de velocidade do som e densidade.....	142
Tabela 15 -	Desvios percentuais médios ( $DPM\%$ ) entre as propriedades calculadas com o modelo e os dados de referência.....	145

Tabela 16 - Desvios percentuais médios ( <i>DPM%</i> ) entre as propriedades calculadas com o modelo a partir de correlações generalizadas para os parâmetros de entrada e os dados de referência.....	149
Tabela 17 - Desvios percentuais médios entre os valores de $\delta$ , $\rho$ , $u$ , $k_T$ , e $\beta$ calculados com modificação apresentada na Figura 26 e os dados de referência.....	152
Tabela 18 - Parâmetro de solubilidade, densidade, velocidade de som e coeficientes de compressibilidade isotérmica, expansão térmica e capacidade calorífica a pressão constante dos petróleos P1 a P4 25 °C.....	152
Tabela 19 - Valores previstos de $\delta$ , $u$ , $\rho$ , $k_T$ e $\beta$ a partir da modificação do algoritmo do modelo mostrado na Figura 26 para os petróleos P1 a P4.....	153

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.	<b>OBJETIVO</b> .....	26
1.1.	<b>Objetivos específicos</b> .....	26
2.	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	27
2.1.	<b>Asfaltenos: definições e caracterização</b> .....	27
2.1.1.	<u>Definição</u> .....	28
2.1.2.	<u>Massa molar e estado físico dos asfaltenos</u> .....	30
2.1.3.	<u>Estrutura e arquitetura molecular</u> .....	34
2.1.4.	<u>Reversibilidade do fenômeno de floculação e agregação dos asfaltenos</u> .....	37
2.2.	<b>Estabilidade e compatibilidade</b> .....	38
2.2.1.	<u>Índice de instabilidade coloidal (IIC)</u> .....	39
2.2.2.	<u>Índice de estabilidade coloidal (IEC)</u> .....	39
2.2.3.	<u>Índice de estabilidade</u> .....	40
2.2.4.	<u>Parâmetro de Heithaus</u> .....	40
2.2.5.	<u>Tolueno equivalente</u> .....	42
2.2.6.	<u>Índice de correlação Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE)</u> .....	42
2.2.7.	<u>O modelo de compatibilidade de petróleos</u> .....	43
2.2.8.	<u>Separação de fases induzida por n-heptano por varredura óptica</u> .....	44
2.3.	<b>Parâmetro de solubilidade</b> .....	44
2.3.1.	<u>A teoria da solução regular: o modelo do parâmetro de solubilidade</u> .....	45
2.3.1.1.	Parâmetros de solubilidade bidimensionais e tridimensionais .....	50
2.3.2.	<u>Parâmetro de solubilidade e a estabilidade dos petróleos</u> .....	52
2.3.3.	Modelos empíricos para o cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleos .....	54
2.3.4.	<u>Modelos para cálculo do parâmetro de solubilidade baseados em equações de estado</u> .....	58
2.3.5.	<u>Parâmetro de solubilidade a partir da pressão interna</u> .....	62
2.3.5.1.	Parâmetro de solubilidade x pressão interna: rota termodinâmica via equação de estado cúbica .....	66
2.3.6.	<u>Obtenção do parâmetro de solubilidade via dados de floculação de asfalto: “o parâmetro de solubilidade de petróleos brasileiros”</u> .....	68
2.4.	<b>Modelagem da floculação dos asfaltenos</b> .....	71

2.4.1.	<u>Modelos liofóbicos</u> .....	72
2.4.2.	<u>Modelos liofílicos ou termodinâmicos</u> .....	74
2.4.2.1.	Modelos baseados na Teoria de Flory-Huggins.....	74
2.4.2.2.	Equações de estado .....	78
2.4.2.2.1.	Modelos de floculação baseados em equações de estado cúbicas .....	78
2.4.2.2.2.	Equações de estado cúbicas de três parâmetros .....	80
2.4.2.2.3.	Funções $\alpha(T)$ de Soave, Mathias-Copeman e de Twu .....	85
2.5.	<b>Propriedades termodinâmicas de segunda ordem a partir de equações de estado</b> .....	87
2.6.	<b>Considerações finais</b> .....	88
3.	<b>METODOLOGIA</b> .....	90
3.1.	<b>Substâncias puras</b> .....	90
3.2.	<b>Petróleos</b> .....	91
3.2.1.	<u>Propriedades dos petróleos estimadas a partir da curva de destilação simulada</u> .....	92
3.2.1.1.	Correlações para massa molar, temperatura crítica e pressão crítica.....	94
3.2.1.2.	Estratégia de cálculo .....	96
3.2.2.	<u>Modelos para parâmetro de solubilidade</u> .....	97
3.2.3.	<u>Extração sequencial dos asfaltenos a partir do petróleo: misturas sintéticas</u> .....	98
3.2.4.	<u>Parâmetro de floculação dos asfaltenos em uma fase óleo</u> .....	99
3.2.5.	<u>Testes de compatibilidade</u> .....	100
3.3.	<b>Equação de estado</b> .....	100
3.3.1.	<u>Funções <math>\alpha(T)</math> e <math>\tau(T)</math></u> .....	103
3.3.2.	<u>Propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado cúbica proposta e estimação dos parâmetros</u> .....	104
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	106
4.1.	<b>Parâmetro de floculação crítico e modelagem do comportamento de solubilidade dos asfaltenos via equação de Flory-Huggins</b> .....	106
4.2.	<b>Comparação entre o método pseudoexperimental para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos com outros modelos disponíveis na literatura: o estado da arte</b> .....	112
4.2.1.	<u>Comparação do método experimental M1 com modelos disponíveis na literatura para a previsão o parâmetro de solubilidade dos petróleos</u> .....	114
4.2.2.	<u>Testes de compatibilidade</u> .....	115

4.2.3.	<u>Parâmetro de solubilidade de cortes de petróleo a partir de dados de destilação simulada</u> .....	117
4.3.	<b>Previsão do parâmetro de solubilidade via dados de densidade, velocidade do som e capacidade calorífica a pressão constante</b> .....	123
4.3.1.	<u>Obtenção do parâmetro de solubilidade via pressão interna: substâncias puras</u> ....	123
4.3.2.	<u>Desenvolvimento de um modelo empírico para o cálculo do parâmetro de solubilidade: substâncias puras</u> .....	129
4.3.3.	<u>A avaliação da modelagem para petróleos</u> .....	133
4.4.	<b>Obtenção do parâmetro de solubilidade via equação de estado cúbica: substâncias puras</b> .....	137
4.4.1.	<u>Análise de sensibilidade do modelo em função da escolha do método numérico</u> ..	138
4.4.2.	<u>Análise de sensibilidade do modelo em função da escolha da função <math>\alpha</math> (T) e obtenção de estimativas iniciais para o modelo</u> .....	139
4.4.3.	<u>Previsão das propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado cúbica de três parâmetros</u> .....	142
4.4.4.	<u>Generalização do modelo</u> .....	146
4.4.5.	<u>Avaliação da equação de estado cúbica para petróleos</u> .....	150
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	154
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	158
	<b>ANEXO A</b> - Referências dos dados das substâncias puras.....	177
	<b>APÊNDICE A</b> - Dados calorimétricos .....	179
	<b>APÊNDICE B</b> - Obtenção da velocidade do som e densidade de hidrocarbonetos complexos para avaliar a modelagem proposta .....	182
	<b>APÊNDICE C</b> - Asphaltene flocculation parameter in brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: experimental and modeling .....	186
	<b>APÊNDICE D</b> - Solubility parameter of brazilian crude oils by an experimental flocculation method and several models: implications for oil cuts and asphaltene stability.....	216
	<b>APÊNDICE E</b> - Parâmetros de solubilidade dos cortes médios das amostras de petróleo calculados a partir dos modelos m2 a m10 .....	248
	<b>APÊNDICE F</b> - Prediction of solubility parameter of crude oil from speed of sound, density and heat capacity at constant pressure .....	253
	<b>APÊNDICE G</b> - Parâmetros utilizados para ajuste da equação de estado cúbica e equações utilizadas para generalização do modelo.....	283

## INTRODUÇÃO

As empresas que exploram e processam petróleo e seus derivados historicamente enfrentam sérios problemas decorrentes da floculação, deposição e incrustação de frações orgânicas pesadas como parafinas de elevada massa molar e asfaltenos. Em especial, os asfaltenos vêm se apresentando como um desafio especial, pois ao contrário das parafinas, não são bem caracterizados quimicamente, formam estruturas essencialmente não cristalinas, apresentam tendência à formação de depósitos mesmo em baixas concentrações e elevadas temperaturas, além de possuírem caráter polar mais acentuado que os demais constituintes do petróleo. Adicionalmente, o mecanismo e os fatores envolvidos na desestabilização destas frações ainda não são completamente conhecidos. Em geral, as implicações econômicas decorrentes de tais ocorrências são de grande impacto financeiro podendo permear todos os processos de produção, processamento e refino do petróleo.

Por exemplo, dentro do reservatório pode ocorrer redução da permeabilidade, inversão da molhabilidade, com um conseqüente prejuízo para o fator de recuperação final, ou até mesmo tamponamento do meio poroso (Hannisdal *et al.*, 2006). Na elevação e no processamento primário pode causar entupimento da coluna ou dos equipamentos de superfície (Behbahani *et al.*, 2014; Zanganeh *et al.*, 2012; Soulgani *et al.*, 2011; Lawal *et al.*, 2011). Na planta de refino, pode ocasionar perda de desempenho do processo de dessalgação devido à estabilização de emulsões do tipo água/óleo (Zhao; Wei, 2008; Pauchard; Roy, 2014; Carpio *et al.*, 2014), perda de produção em função da necessidade de paradas para limpeza das unidades, aumento do gasto energético devido a depósitos em trocadores de calor ou coqueamento em tubos dos fornos (Halabi *et al.*, 1989; Ayala *et al.*, 2012), desativação de catalisadores usados em processos como o FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) (Stratiev *et al.*, 2014), formação de borra orgânica no fundo de tanques de armazenamento e possibilidade de incompatibilidade de petróleos durante o preparo dos tanques de carga para as unidades de refino, que apresentam um custo elevado para eliminação, sem riscos ambientais. O transporte também pode ser afetado pela redução do escoamento nas linhas, especialmente para o caso de processamento de misturas de petróleos, que poder ocasionado pela incompatibilidade entre óleos (Souza *et al.*, 2010; Jarullah *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2017a).

No Brasil, onde especial atenção é dada à exploração de reservatórios ultraprofundos para os quais os custos operacionais são mais elevados, compreender a natureza do comportamento de fases destas frações é de grande relevância. Além disso, os fatores que

conduzem à mudança de fase ou estado de agregação – existem dúvidas quanto a melhor descrição dos petróleos: uma suspensão coloidal ou uma mistura multicomponente que em certas condições PVT é estável? – ainda representam um desafio significativo. Por exemplo, do ponto de vista científico, ainda não há consenso acerca da sua natureza física fundamental. Já do ponto de vista operacional, ao se processar petróleos ricos em asfalto deve-se levar em consideração as características químicas e a quantidade desses constituintes complexos que possuem características particulares e que não vaporizam.

Então, valorar os produtos oriundos do processamento de petróleos pesados é uma questão de aplicar as técnicas de refino juntamente com o conhecimento químico do comportamento destas frações. Como estas informações não são precisas, a indústria perde em capacidade de previsão de futuros problemas ou realiza o “*giveaway*”, ou sobre-especificação, o que leva ao aumento de custos e perda de margem de lucro. Com isto, caracterizar de forma adequada como e quando estes compostos tornam-se instáveis é de extrema relevância. Se por um lado a falta de um conhecimento preciso da natureza química e física do asfalto é um fator limitante, por outro lado a pesquisa experimental tem obtido relativo êxito em descrever as condições de estabilidade dessa fração. Por definição, apesar de não existir uma tendência clara, operacionalmente petróleos são considerados estáveis quando reúnem características físicas e químicas que mantêm os asfaltos solubilizados e/ou em suspensão. Dois ou mais petróleos são considerados compatíveis quando a mistura atende ao critério de estabilidade. É interessante perceber que a própria definição de estabilidade e compatibilidade entre petróleos já indica a relevância dada pela indústria aos problemas relacionados com a floculação dos asfaltos. Também a partir da definição, segue-se que dois ou mais petróleos ou derivados podem ser classificados individualmente como estáveis, enquanto que a mistura pode ser instável. Em geral, o teor de asfaltos presente nos petróleos não está diretamente relacionado com sua estabilidade (Ashoori *et al.*, 2017).

Assim, na tentativa de se prever problemas relativos à incompatibilidade, várias correlações já foram desenvolvidas para caracterizar os petróleos tentando-se traduzir parâmetros de ensaios típicos em tendências de deposição e compatibilidade. Alguns desses testes são baseados na composição do petróleo (Loeber *et al.*, 1998; Asomaning; Watkinson, 2000). Entretanto, também é reportado que esses testes podem não prever adequadamente a estabilidade e a compatibilidade (Rogel; Carbognani, 2003), principalmente devido ao fato de que a floculação de asfaltos não é apenas dependente da composição do petróleo, mas também das propriedades físico-químicas da fase dispersa e da fase contínua, bem como temperatura e pressão (Carbognani, *et al.*, 1999; Hirschberg *et al.*, 1984).

Uma forma eficiente de se estabelecer critérios de estabilidade e compatibilidade entre petróleo e asfalto a partir de uma abordagem termodinâmica é garantir que a diferença entre o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (Hildebrand; Scott, 1950) dos asfaltenos e do petróleo desasfaltenado (livre de asfalto) não exceda um valor crítico a partir do qual os asfaltenos comecem a se separar do meio líquido, o que intrinsecamente depende dos parâmetros de solubilidade de cada espécie envolvida, reduzindo a solubilidade mútua entre solvente (fluido desasfaltenado) e soluto (asfalto), o que resulta na floculação destes últimos. Nesta aproximação, os petróleos são considerados como um fluido pseudobinário.

A combinação da teoria de Flory-Huggins para soluções de polímeros (Flory, 1942) com a teoria da solução regular de Hildebrand (Hildebrand, 1929) tem sido uma das metodologias mais comuns utilizadas para modelar a floculação de asfaltenos (Hirschberg *et al.*, 1984; Pazuki; Nikookar, 2006; Nikookar *et al.* 2008a; Nourbakhsh *et al.*, 2012; Mohammadi *et al.*, 2012; Behbahani *et al.*, 2013; Shahebrahimi; Zonnouri 2013). A aplicação desta teoria baseia-se também na mesma aproximação pseudobinária na qual a mistura é caracterizada com base no parâmetro de solubilidade e no volume molar dos seus componentes. No entanto, uma das etapas críticas na formulação do problema com esta abordagem é justamente definir com precisão o parâmetro de solubilidade de compostos que pertencem à mistura pseudobinária.

De fato, apesar do parâmetro de solubilidade vir sendo adotado como uma propriedade referencial, por exemplo, para a formulação de *blends* de cargas para as refinarias, estimar com precisão o valor desta propriedade para petróleos e derivados é um desafio atual, pois essa propriedade é formalmente definida a partir de dados de vaporização. Além disso, o asfalto não é um único componente com um único valor de parâmetro de solubilidade, mas é uma fração pesada de petróleo, não volátil e polidispersa nas suas propriedades físicas e químicas, conseqüentemente, também é uma mistura polidispersa em valores de parâmetro de solubilidade.

Desta forma, uma questão crítica sobre novas abordagens para estimar o parâmetro de solubilidade de petróleos recai sobre a obtenção de dados suficientemente precisos que possam ser utilizados como uma substituição adequada para dados de vaporização. Neste contexto, uma aproximação apresentada quando não é possível obterem-se dados de vaporização é a pressão interna (Goharshadi; Hesabi, 2004; Verdier *et al.*, 2005a,b; Park *et al.*, 2011; Dey *et al.*, 2014; Alavianmehr *et al.*, 2016), uma vez que ambas as propriedades possuem correlação fenomenológica (ambas inferem sobre a coesão de um líquido).

No entanto, embora parecidas, essas duas propriedades não caracterizam exatamente o mesmo fenômeno. O parâmetro de solubilidade é uma medida da coesão molecular total por unidade de volume, enquanto a pressão interna é uma medida da mudança na energia de um líquido que experimenta uma pequena expansão isotérmica, o que não necessariamente perturba todas as interações intermoleculares em igual extensão. Assim, pressão interna e parâmetro de solubilidade não medem exatamente as mesmas forças. Em fluidos nos quais as interações polares e/ou de ligações de hidrogênio estão presentes, a correlação entre estas duas propriedades pode se tornar complexa e, como estes tipos de interações intermoleculares podem ser relevantes nas interações do tipo asfalteno-asfalteno, existe a necessidade de se estudar sistematicamente a relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna dos petróleos.

Por outro lado, já existem trabalhos na literatura indicando (mesmo que indiretamente) que a pressão interna pode, de fato, ser uma boa alternativa para petróleos, pois esses estudos vêm apresentando consistentes resultados para misturas complexas, para as quais os dados de vaporização não existem ou não são passíveis de obtenção (Basu *et al.*, 2013; Dey *et al.*, 2014; Dickmann *et al.*, 2015). Dentro desse contexto, o Laboratório de Termodinâmica Molecular e Aplicada da UERJ (Latema - UERJ) vem explorando a relação matemática entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna via equações de estado. Pois, é de conhecimento que interações polares e de ligações de hidrogênio podem ser relevantes nas interações do tipo asfalteno-asfalteno (Garcia; Andersen 2007). Por exemplo, Lima (2016) avaliou o efeito da associação dos asfaltenos na relação entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna de petróleos por meio das equações de estado do tipo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) (Chapman *et al.*, 1990) e CPA (*Cubic Plus Association*) (Kontogeorgis *et al.*, 1996). Os resultados de modelagem mostraram que mesmo em cenários nos quais a autoassociação entre asfaltenos está presente, não são identificadas grandes diferenças entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna do asfalteno.

Apesar da aproximação do parâmetro de solubilidade via pressão interna ser bem conhecida e já ter sido investigada em vários estudos, até onde se conseguiu averiguar, há pouquíssimos trabalhos na literatura mostrando também ser viável esta aproximação para petróleos (Verdier; Andersen, 2005; Verdier *et al.*, 2005). Talvez, a falta de trabalhos na área de petróleo correlacionando estas duas propriedades se deva ao fato da necessidade de dados de densidade em diferentes temperaturas e pressões; e assim dependendo de equipamentos de elevado custo, que requerem manutenção complexa para a obtenção da pressão interna. No entanto, nos últimos anos técnicas mais convenientes para se lidar com petróleos vêm sendo

apresentadas. Por exemplo, Paredes *et al.*, (2012a,b) calcularam a pressão interna de misturas de hidrocarbonetos via dados de velocidade do som, densidade e capacidade calorífica a pressão constante em pressão atmosférica.

Também já foi demonstrado que fluidos dispersivos apresentam boa concordância entre essas duas propriedades desde a pressão atmosférica até aproximadamente 200 bar (Sun, 1987), o que contempla toda faixa de pressões utilizadas nos processos convencionais de refino e a boa parte das aplicações em reservatórios de petróleo. Além disso, a variação do parâmetro de solubilidade com a pressão obedece à relação termodinâmica que envolve as mesmas variáveis utilizadas no cálculo da pressão interna (ver Seção 2.3.5), com isso, pode-se estimar o parâmetro de solubilidade em pressão atmosférica a partir da pressão interna e depois estimar a variação desta propriedade com a pressão. Assim, a obtenção do parâmetro de solubilidade via pressão interna ainda oferece vantagens como não ser de natureza empírica (existe informação termodinâmica relacionando-as), como também pela possibilidade de se calcular a pressão interna com precisão a partir de propriedades de sistemas monofásicos que podem ser medidos diretamente, oferecendo um grande potencial para aplicação em controle avançado de processos e monitoramento da qualidade dos produtos em tubulações, o que torna esta aproximação extremamente atraente.

A utilização de equações de estado para o cálculo do parâmetro de solubilidade de fluidos também é um método recorrente reportado na literatura. Sendo que as equações mais utilizadas pela indústria de petróleo ainda são as equações de estado cúbicas (EEC), pois é comprovadamente eficiente em muitas aplicações permitindo tratar desde gases a hidrocarbonetos pesados e suas misturas. Além disso, EEC possuem formulação matemática relativamente simples em comparação ao uso de equações de estado mais sofisticadas que ainda não possuem uma formulação clara ao lidar com fluidos de petróleos, especialmente no que tange à caracterização química e física dos asfaltenos. Além disso, o desenvolvimento de equações de estado cúbicas capazes de prever propriedades dos compostos puros e de misturas que proporcionem projetos mais eficientes, trazendo informações de propriedades termodinâmicas auxiliares, tais como compressibilidade, capacidades caloríficas, velocidades de som e parâmetro de solubilidade, ainda é um dos desafios da termodinâmica moderna que não foi satisfatoriamente resolvido (Kontogeorgis, 2015).

Em resumo, apesar de o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ser extensivamente utilizado na previsão de estabilidade e compatibilidade entre petróleos e derivados, ele não pode ser calculado diretamente para tais, uma vez que estes não são completamente voláteis. Assim, a primeira etapa deste estudo foi desenvolver um método de referência para o cálculo

do parâmetro de solubilidade de petróleos brasileiros (Santos *et al.*, 2017a). Depois, devido ao fato de ainda não haver evidências para afirmar que a correlação entre parâmetro de solubilidade e a pressão interna também seja válida para petróleos, especialmente diante da vasta gama de tipos de petróleos, este trabalho propõe-se o estudo sistemático da relação entre estas duas propriedades para petróleos brasileiros.

Também foram avaliados nove diferentes modelos empíricos disponíveis na literatura para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos, onde se demonstra claramente as implicações decorrentes das extrapolações de cada modelo em função da previsão da estabilidade e compatibilidade dos fluidos. Dentro deste contexto, também foram propostas novas correlações empíricas baseadas somente em propriedades de sistemas monofásicos passíveis de obtenção direta, como a velocidade do som e a densidade. Avanços significativos na modelagem termodinâmica do comportamento de solubilidade dos asfaltenos também foram alcançados por meio dos chamados “modelos de solubilidade”. Por fim, propõe-se uma equação de estado cúbica para fluidos puros que trata o fator de compressibilidade crítico como dependente da substância. A equação de estado cúbica é avaliada por meio da minimização dos desvios nas densidades de líquidos, coeficiente de compressibilidade isotérmico, coeficiente de expansão térmica, e parâmetro de solubilidade, além de pressão de vapor do líquido saturado e segundo coeficiente do virial, enquanto simultaneamente deve recuperar o fator de compressibilidade crítico experimental. Além disso, a equação de estado cúbica é avaliada por meio da análise estatística dos procedimentos de estimação de parâmetros. Os problemas de otimização são resolvidos com o uso de método de otimização estocástico Enxame de Partículas, mostrando que esse método é eficiente tanto para minimização quanto para definição das regiões de confiança das estimativas de parâmetros.

Dessa forma, com base na necessidade de se aprimorar modelos para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos e especialmente de frações pesadas de petróleo, e da necessidade de se obter informações acerca de etapas críticas do fenômeno de floculação dos asfaltenos, os estudos se concentraram em quatro diferentes abordagens principais, como se segue:

**A. Desenvolver um método de referência para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos brasileiros:** Consistiu no primeiro bloco de atividades dos estudos desenvolvidos nesta tese. Este método foi desenvolvido a partir de prévios estudos apresentados na literatura os quais apontam para o fato da existência de um valor crítico de parâmetro de solubilidade no qual os asfaltenos sempre floculam. De acordo com esses

estudos, este valor não deve variar nem com a origem, nem com a composição dos petróleos. Por outro lado, ao se considerar este conjunto de estudos, observa-se que são reportados valores que compõem uma estreita faixa de “valores críticos” de parâmetros de solubilidade, abaixo dos quais as misturas de petróleos se tornam instáveis causando a floculação dos asfaltenos. Vale ressaltar que estes estudos não contam com amostras brasileiras. Contudo, a utilização de diferentes valores dessa estreita faixa é o suficiente para que modelos de compatibilidade baseados em dados de parâmetro de solubilidade apresentem desvios significativos a partir de dados experimentais de compatibilidade e estabilidade de misturas de petróleos brasileiros. Desta forma, esta foi uma etapa chave na qual são propostos métodos e valores para a obtenção pseudoexperimental do parâmetro de solubilidade de petróleos baseados em dados experimentais de floculação de asfaltenos e de estabilidade e compatibilidade de misturas de petróleos brasileiros;

**B. Avaliar o desempenho de correlações para previsão de parâmetro de solubilidade de petróleos e suas frações:** Focou uma avaliação crítica de modelos disponíveis na literatura para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos, principalmente os que requeiram como dados de entrada a densidade e dados de vaporização ou propriedades que sejam obtidas a partir destas propriedades, propondo melhorias e modificações. Os resultados atingidos possuem grande potencial para contribuir de forma relevante tanto para a indústria quanto para a literatura científica, uma vez que muitos dos modelos atualmente disponíveis não rendem resultados satisfatórios, especialmente para as frações pesadas. Isso reforça ainda mais a relevância deste estudo, já que a estabilidade das frações pesadas está intrinsecamente relacionada com a estabilidade dos petróleos e com a compatibilidade entre correntes de petróleos;

**C. Desenvolver correlações para previsão de parâmetro de solubilidade de petróleos:** Esta abordagem concentrou-se em duas frentes. A primeira estuda a correlação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna, pois esta aproximação já é relatada na literatura, porém, é quase inexplorada para petróleos. A segunda propõe relações empíricas que correlacionam o parâmetro de solubilidade diretamente com a velocidade do som, a densidade e a temperatura. Pode-se destacar que a utilização das relações propostas nesta tese possui as seguintes vantagens: (i) a correlação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna não é empírica e pode ser demonstrada com o formalismo termodinâmico, (ii) possui correlação fenomenológica, (iii) é válida para qualquer fluido condensado no qual as forças de dispersão sejam majoritárias, (iv) é válida até próximo as temperaturas de ebulição dos líquidos, (v) é válida dentro da faixa de variação de pressão dos processos de refino e de

produção de petróleo, (vi) a previsão do efeito da pressão no parâmetro de solubilidade e da pressão interna pode ser obtida a partir da Termodinâmica de maneira formal, (vii) dados de velocidade do som e densidade são passíveis de medição em linha, por meio de equipamentos robustos e precisos que operam bem em condições hostis de processo;

**D. Modelar termodinamicamente o parâmetro de solubilidade de petróleos via equação de estado:** Nesta abordagem propõe-se a modelagem termodinâmica do parâmetro de solubilidade com uma nova equação de estado cúbica (EEC), focando em prever a densidade, a velocidade do som e os coeficientes de compressibilidade isotérmica e de expansão térmica dos fluidos a partir de relações entre a velocidade do som e a densidade, mantendo uma boa descrição do parâmetro de solubilidade. A grande contribuição desta etapa é a proposta de parametrização da equação de estado cúbica com a inclusão de dados experimentais de sistemas monofásicos que possam ser obtidos diretamente e com relativa facilidade, mesmo para petróleos. Vale ressaltar que, até onde se conseguiu averiguar, não há ocorrência na literatura de EEC's capazes de descrever propriedades de interesse desta tese, tal como o coeficiente de compressibilidade isotérmica, de forma adequada. Dentro deste contexto, o êxito desta etapa resultou na obtenção de um modelo capaz de descrever satisfatoriamente bem propriedades termodinâmicas que não vêm sendo bem descritas com equações cúbicas, preservando a simplicidade do modelo e as bem conhecidas vantagens de se trabalhar com este tipo de equação de estado, que é largamente aceita e utilizada pela indústria do petróleo. No entanto, como o foco e objetivo principal desta etapa foi a modelagem termodinâmica de algumas propriedades termofísicas de óleos mortos (petróleos em condições de tanque), portanto, livre de suas frações mais leves, como gases dissolvidos, por exemplo, o banco de dados utilizados para estimação numérica dos parâmetros do modelo conta somente com hidrocarbonetos tipicamente encontrados nas frações  $C_{7+}$  de petróleos. Para esses hidrocarbonetos, a faixa de temperatura na qual os dados de velocidade do som e densidade estão usualmente disponíveis na literatura não é compatível com a faixa de temperatura na qual existem dados de ELV para esses hidrocarbonetos, especialmente acima de  $C_{10}$ . Dessa forma, a estratégia adotada, de fato, é a adequada previsão de propriedades de sistemas monofásicos. Porém, algumas estratégias foram adotadas para que o modelo preserve certa coerência física relacionada aos dados do ELV, como por exemplo, garantir a precisa descrição do ponto crítico.

Por fim, esta tese resultou em algumas contribuições à literatura. Entre elas, destacam-se: o artigo intitulado "*Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and*

*synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling*” (Santos *et al.*, 2017a), o qual refere-se a Etapa A anteriormente descrita. Esse estudo também explorou a qualidade e a eficácia das correlações entre o subfracionamento dos asfaltenos e a estabilidade da espécie menos solúvel. Outra relevante contribuição científica desse mesmo estudo foi demonstrar que modelos para soluções poliméricas tipo Flory-Huggins podem adequadamente descrever tanto qualitativamente, quanto quantitativamente a condição na qual a parte menos solúvel dos asfaltenos começa a se separar a partir de uma fase líquida, desde que reunidas algumas modificações já disponíveis na literatura, embora apresentadas de forma dispersa e sem um tratamento sistemático.

A partir do estudo supracitado, o desempenho do método de referência proposto por esta tese para previsão de parâmetro de solubilidade foi comparado com o desempenho de outros nove modelos disponíveis na literatura. Esta parte da tese refere-se à Etapa B anteriormente descrita. Como contribuição para a literatura, destaca-se o artigo científico submetido ao periódico *Journal of Petroleum Science and Engineering* intitulado: “*Solubility Parameter of Crude Oils from Several Approaches: Implications for oil cuts and asphaltene Stability*”. Incluso neste trabalho também se encontra o inédito estudo acerca da qualidade de previsão do parâmetro de solubilidade de cortes de petróleo gerados a partir de um método cromatográfico conhecido como destilação simulada.

Após a análise crítica das Etapas A e B, a principal contribuição desta tese para o estado da arte encontra-se no trabalho intitulado “*Prediction of Solubility Parameter of Crude Oil and Asphaltene Stability from Speed of Sound, Density and Heat Capacity at Constant Pressure*”, o qual foi submetido ao periódico científico *Journal of Petroleum Science and Engineering*. O foco deste trabalho foi no desenvolvimento de novos modelos de previsão de parâmetro de solubilidade de petróleo (Etapa C).

Já aos estudos referentes à Etapa D, parte deles foi apresentado no *X Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design* com o trabalho intitulado “*A New Parameterization for Cubic EoS from Single-Phase Properties*” (Santos *et al.*, 2015). No corrente esta etapa encontra-se em fase avançada de preparo para submissão em periódico internacional com o título “*A generalized universal cubic equation of state capable of accurately correlate density, compressibility and solubility parameter of hydrocarbons*”.

### *Estrutura da tese*

O presente texto está organizado da seguinte forma: no Capítulo 1 apresenta-se tanto o objetivo principal quanto os objetivos específicos da tese. No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica referente aos temas descritos nas Etapas A até D listadas anteriormente. A avaliação do estado da arte é complementada por revisões mais específicas presentes nos artigos apensados a esta tese (Apêndices C, D e F).

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para o atendimento dos objetivos deste estudo. A seção de metodologia também deve se somar à descrição de métodos e procedimentos específicos presentes nos artigos encontrados nos Apêndices C, D e F.

Já o Capítulo 4 apresenta os resultados mais importantes obtidos nesta tese, os quais também devem se somar aos Apêndices C, D e F, que constituem as mais importantes contribuições desta tese à literatura. As conclusões dos estudos apresentados nesta tese são apresentadas no Capítulo 5, seguindo-se as referências bibliográficas.

No Apêndice A são mostrados dados calorimétricos que, apesar de não fazerem parte do escopo principal desta tese, são resultados relevantes que corroboram com os principais resultados desta tese. Já o Apêndice B apresenta dados obtidos de velocidade do som e densidade de hidrocarbonetos de estrutura complexa, para avaliar a capacidade do modelo proposto em prever o parâmetro de solubilidade dessas substâncias. No Anexo A podem ser verificadas tanto a lista das substâncias utilizadas nesta tese quanto as referências bibliográficas relacionadas às mesmas.

## 1. OBJETIVO

Esta tese tem como objetivos principais avaliar a viabilidade de prever a precipitação de asfaltenos de petróleos brasileiros através do conhecimento do parâmetro de solubilidade do petróleo; e desenvolver modelos para previsão de parâmetro de solubilidade de petróleos e suas frações pesadas que utilizem como dados de entrada propriedades de sistemas monofásicos passíveis de medição direta, como por exemplo, a velocidade do som, a densidade e capacidade calorífica a pressão constante.

### 1.1. Objetivos específicos

- ✓ Atualizar e ampliar as informações existentes acerca da estabilidade e compatibilidade dos petróleos brasileiros;
- ✓ Avaliar criticamente o método experimental de titulação de petróleo com n-heptano para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos, o qual é baseado em dos dados de floculação de asfalto;
- ✓ Verificar variações do modelo Flory-Huggins para previsão de floculação de asfaltenos brasileiros explorando novas combinações entre o termo combinatorial e o termo energético;
- ✓ Desenvolver modelos empíricos para o cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleos que requeiram como entrada somente dados de sistemas monofásicos;
- ✓ Estabelecer a metodologia para a modelagem do parâmetro de solubilidade de petróleos a partir da pressão interna;
- ✓ Modelar o parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e petróleos via equação de estado cúbica parametrizada com a inclusão de dados de sistemas monofásicos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura se concentra principalmente em descrever os principais conceitos e características dos asfaltenos (Seção 2.1). Alguns dos principais testes e métodos de previsão de estabilidade e compatibilidade de petróleos, bem como modelos e maneiras de se estimar o parâmetro de solubilidade de petróleos e frações de petróleos estão disponíveis nas Seções 2.2 e 2.3. Uma ampla revisão sobre parâmetro de solubilidade e suas aplicações para petróleos também pode ser encontrada na Seção 2.3. Uma revisão dos trabalhos de referência que abordam a modelagem termodinâmica da floculação de asfalteno é encontrada na Seção 2.4. Ainda na Seção 2.4, uma breve revisão acerca de equações de estado cúbicas é apresentada, focando principalmente em propostas que tratam o fator de compressibilidade crítico como um parâmetro ajustável.

### 2.1. Asfaltenos: definições e caracterização

As características físico-químicas de uma substância qualquer, como por exemplo, propriedades críticas, densidade, temperatura de fusão e ebulição, volume molar e parâmetro de solubilidade, podem ser utilizadas como dados iniciais ou dados de entrada para a modelagem termodinâmica com foco na variação das mesmas propriedades em função de mudanças nas condições operacionais, como, por exemplo, variação de temperatura, pressão e composição. Entretanto, para petróleos esses dados não estão disponíveis ou não são passíveis de medição direta, fazendo com que a caracterização química e física desses compostos seja sempre uma tarefa crítica. Como consequência, vários métodos de estimação e previsão de propriedades são propostos e uma larga amplitude de valores associados a uma mesma propriedade é um fato recorrente na literatura. Neste contexto, o asfalteno, ou a fração asfaltênica, pode ser considerado a fração do petróleo mais estudada e, ainda sim, a menos compreendida. Desta forma, como o conceito de estabilidade e compatibilidade entre petróleos depende do comportamento de fases da fração asfaltênica, uma descrição acerca das principais propriedades, definições, comportamento de fases e desafios atuais associados a esta fração é apresentada entre as Subseções 2.1.1 e 2.1.4.

### 2.1.1. Definição

Petróleo é uma mistura multicomponente consistindo primariamente de hidrocarbonetos pertencentes a uma das seguintes classes:

- **Parafinas** (ou alcanos): consistem de segmentos de cadeias do tipo –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–, conectando-se apenas por ligações simples ou saturadas;
- **Naftênicos** (ou cicloalcanos): são hidrocarbonetos similares às parafinas, porém possuem uma ou mais estruturas cíclicas na cadeia principal;
- **Aromáticos**: contêm um ou mais anéis aromáticos em sua estrutura;
- **Resinas e asfaltenos**: são compostos de elevada massa molar e polaridade presentes no petróleo, possuem sistemas de anéis aromáticos fundidos, heteroátomos, como por exemplo, oxigênio, enxofre e nitrogênio, e podem apresentar traços de metais complexados como vanádio, níquel, ferro e cobre.

Em adição às classes orgânicas listadas acima, substâncias inorgânicas como nitrogênio (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) são frequentemente encontrados nos reservatórios de petróleo.

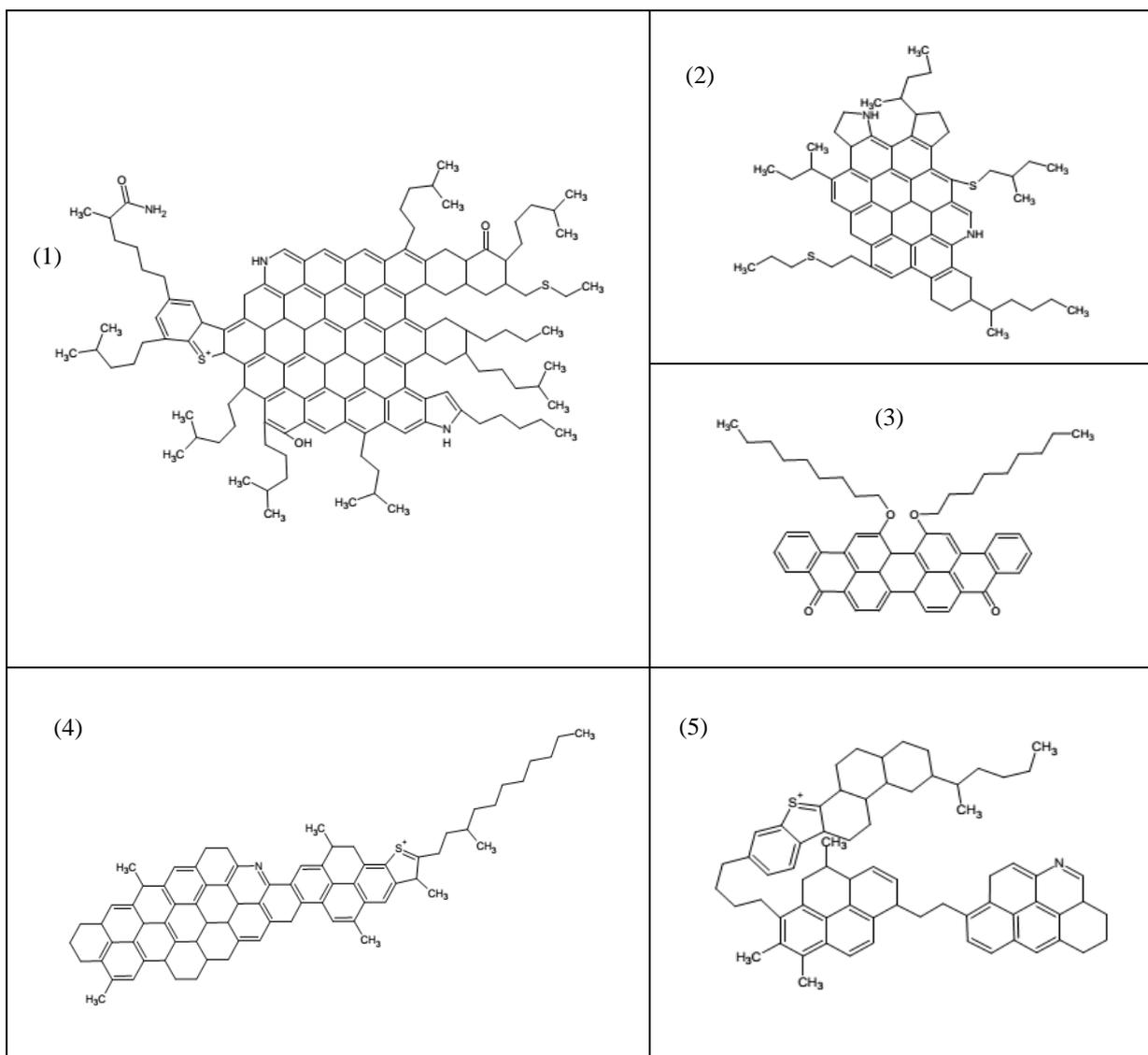
Segundo a IP 143/90 asfalteno é “*o material orgânico isento de cera insolúvel em heptano, mas solúvel em tolueno quente*”. Aparentemente essa é uma clara e bem estabelecida definição, no entanto, é mais uma descrição do comportamento físico do que a consequência da real estrutura química. Então, do ponto de vista químico, é uma definição vaga e insatisfatória, porém, é válida em muitos aspectos para problemas operacionais de engenharia. Assim, a padronização operacional da definição de asfalteno pode desviar a atenção no sentido de isolar e quantificar estes materiais, enquanto o mais importante seria focar em como estabilizar estas frações em função da temperatura, pressão e composição, pois inúmeras pesquisas já demonstraram que a quantidade e origem deste material não são fatores preponderantes para explicar o fenômeno de floculação e deposição desses compostos (Marugán *et al.*, 2009; Hoepfner *et al.*, 2013).

O fato de a fração asfáltica também ser desestabilizada por redução de pressão e variação de temperatura também fragiliza a sua definição somente em função da solubilidade em diferentes solventes. Alguns trabalhos ainda ilustram diferenças entre asfaltenos formados pela depleção de pressão e a partir da floculação com solventes. Por exemplo, Klein *et al.*,

(2006) usaram espectroscopia de massa de alta resolução em asfaltenos obtidos a partir da redução de pressão e a partir da floculação com heptano em amostras de petróleos com a mesma origem. Asfaltenos depletados possuíam maiores teores de enxofre e oxigênio em comparação com os insolúveis em heptano, que possuíam maior teor de nitrogênio. Aquino *et al.*, (2003) também investigaram os dois tipos de asfaltenos utilizando cromatografia de exclusão por tamanho. Eles concluíram que asfaltenos depletados possuíam menor volume hidrodinâmico e polidispersidade. Análises complementares também apontaram que asfaltenos depletados possuíam maior quantidade de grupos funcionais e insaturações não aromáticas.

A definição dada por Strausz *et al.*, (1999), na qual asfaltenos são tratados como componentes macromoleculares do petróleo capazes de se autoassociarem mesmo em baixas concentrações, permite um melhor tratamento quantitativo do fenômeno. Portanto, a combinação de elevada massa molar, aromaticidade e polaridade é que torna estes compostos insolúveis em parafinas leves e, assim, permite que sejam classificados como asfaltenos. Em adição, deve ser claramente entendido que o termo asfalteno não se reporta a uma única entidade molecular, mas refere-se a uma “família” ou fração pesada do petróleo com alto grau de polidispersidade em suas propriedades físicas e químicas, possuindo elevada massa molar e aromaticidade, contendo grupos funcionais ácidos e básicos, além de metais complexados em quantidade traço. Entretanto, a definição dada pelo IP 143/90 ainda é mais comumente utilizada. Apesar de não se conhecer com exatidão a real estrutura química das moléculas de asfalteno, vários trabalhos já reportaram estruturas que são construídas a partir das evidências reportadas pela pesquisa experimental. A Figura 1 mostra diferentes estruturas moleculares já propostas na literatura que inferem acerca da real estrutura dos asfaltenos.

Figura 1 - Estruturas de moléculas de asfalto já reportadas na literatura.



Fonte: (1) Rogel, 2002; (2) Rogel, 1995; (3) Kuznicki, 2009; (4) Acevedo, 2004; (5) Acevedo, 2007.

### 2.1.2. Massa molar e estado físico dos asfaltenos

Apesar da sua definição em função da solubilidade captar uma ampla gama de estruturas moleculares, atualmente esta questão já aponta para certo consenso colocando a massa molar média dos asfaltenos em torno de 750 g/mol, em um intervalo que usualmente pode variar entre 500 - 1000 g/mol. No entanto, valores mais elevados ainda são reportados (Leyva *et al.*, 2013). Estes resultados têm sido confirmados com diferentes técnicas baseadas

principalmente em espectroscopia de massa e de difusão molecular medidos em misturas sintéticas. Ambas as técnicas também produzem resultados consistentes para o tamanho molecular. A Tabela 1 reúne algumas dessas técnicas acompanhadas de pequenas descrições na forma de resumos simplificados. Medições de espectrometria de massa (*FI-MS*, *ESI FT-ICR MS*, *APPI MS*, *FD-FI MS*, *LDI*) geram resultados em termos de massa molar. Medições de difusão molecular (*TRFD*, *NMD*, *FCS*, *TDD*) fornecem resultados em termos do tamanho ou diâmetro molecular.

No entanto, o estado físico fundamental (dissociado) dos asfaltenos ainda não está completamente claro. Existem duas considerações distintas, as quais têm sido convencionalmente nomeadas pela literatura de termodinâmica e coloidal. É importante ressaltar que, neste contexto, a classificação termodinâmica e coloidal não traz consigo todas as premissas teóricas cabíveis a cada um dos termos, sendo uma forma comum que geralmente indica a compreensão adotada acerca da disposição física dos asfaltenos no petróleo. Além disso, em muitos trabalhos o limite entre cada posição não é claro, e posições intermediárias também já foram reportadas (Leontaritis; Mansoori 1987; Victorov; Firoozabadi, 1996). Desta forma, neste trabalho, quando estas expressões se referirem à classificação do estado físico dos asfaltenos sempre aparecerão acompanhados de aspas.

Na perspectiva “termodinâmica”, um cenário de um processo de agregação hierárquico pode ser admitido. Em concentrações extremamente baixas ( $< 10^{-4}$  em fração mássica) as moléculas de asfalto em tolueno são consideradas molecularmente dispersas formando uma solução verdadeira. Em concentrações mais elevadas ( $> 10^{-4}$  e  $< 10^{-3}$  em fração mássica) tendem a formar nanoagregados. A concentração na qual os nanoagregados se formam já foi medida por métodos ultrassônicos e depois confirmada por medições de ressonância magnética nuclear e de condutividade situando-se entre 50 - 150 mg de asfalto/L de tolueno. Quando a concentração atinge cerca de 2 a 3 g de asfalto/L de tolueno, os nanoagregados formam aglomerados maiores chamados de *clusters*. Os *clusters* podem permanecer em suspensão de forma estável, sendo que em concentrações mais elevadas tendem a flocular e sedimentar (Andreatta *et al.*, 2005; 2007; Goual *et al.*, 2011; Mullins *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Algumas técnicas que produzem resultados concordantes para tamanho molecular e massa molar dos asfaltenos.

Método	Breve descrição	M. M. ou Tamanho	Referência
<i>Field-ionization mass spectrometry (FI-MS)</i>	Asfaltenos vaporizados com sonda passando por um campo elétrico de alta energia são ionizados. A razão massa/carga é utilizada para gerar um espectro de massa.	800 g/mol	Wilhelms <i>et al.</i> , (1993)
<i>Electrospray ionization, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FT-ICR MS)</i>	Este método de ionização permite que macromoléculas passem para a fase vapor.	Valores entre 400 e 800 g/mol, com uma gama de 300 a 1400 g/mol	Rodgers e Marshall (2007)
<i>Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry (APPI MS)</i>	Amostras de gás nebulizadas são ionizadas por luz para medir a razão massa/carga dos asfaltenos.	750 g/mol, com uma gama de 400 a 1200 g/mol	Rogel <i>et al.</i> , (2015)
<i>Field-desorption / field-ionization mass spectrometry (FD-FI MS)</i>	Asfaltenos são depositados sobre uma superfície onde são desorvidos e ionizados quando calor e um elevado campo elétrico são aplicados. A razão massa/carga é utilizada para gerar o espectro de massa.	Cerca de 1000 g/mol com uma ampla distribuição	Groenzin e Mullins (2007)
<i>Laser desorption ionization (LDI)</i>	Um pulso de laser em uma amostra de asfalto sólido cria uma nuvem de gás. Lasers de baixa potência e baixa densidade do gás são necessários para a precisão.	800 a 1000 g/mol	Rogel <i>et al.</i> , (2015)
<i>Time-resolved fluorescence depolarization (TRFD)</i>	Coeficientes de difusão de rotação das moléculas de asfalto em solução são medidos por detecção da taxa de decaimento de polarização induzida.	2 nm de diâmetro, correspondente a 750 g/mol com um intervalo entre 500 e 1000 g/mol	Mullins <i>et al.</i> , (2012)
<i>Nuclear magnetic diffusion (NMD)</i>	Moléculas de asfalto difundem em um campo de RMN. O tempo de difusão está relacionado com o tamanho molecular.	2,6 nm de diâmetro e 700 g/mol	Lisitz <i>et al.</i> , (2009)

<i>Fluorescence correlation spectroscopy (FCS)</i>	Coefficientes de difusão de translação de moléculas fluorescentes levam a uma escala de comprimento que corresponde a um raio hidrodinâmico equivalente de uma esfera.	2,4 nm de diâmetro, correspondente a 750 g/mol.	Guerra <i>et al.</i> , (2007)
<i>Taylor dispersion diffusion (TDD)</i>	O coeficiente de difusão de translação das moléculas de fluxo laminar está relacionado com o tamanho molecular.	1,4 nm de diâmetro para asfaltenos extraídos de betume	Ghanavati <i>et al.</i> , (2014)

Embora este processo de agregação hierárquico esteja relativamente bem estabelecido, variações das concentrações críticas nas quais ocorrem mudanças no agregado são reportadas, o que é de se esperar, pois a composição química e as propriedades físicas dos asfaltenos podem ser sensíveis ao método de separação empregado, ou seja, diferentes processos de filtração, separação e lavagem do floculado podem resultar em asfaltenos com diferentes propriedades (Alboudwarej *et al.*, 2002, Álvarez *et al.*, 2015). Geralmente, nesse contexto, não são contabilizadas interações coloidais, particularmente, interações com resinas não seriam necessárias para mitigar a agregação dos asfaltenos.

Na perspectiva “coloidal”, uma representação esquemática do petróleo pode ser dada em termos da fração SARA. De uma forma simplificada, asfaltenos seriam partículas solvatadas por resinas, que seriam agentes peptizantes, mantendo os asfaltenos em uma suspensão coloidal. Esta atração entre asfaltenos e resinas pode ser resultante de ligações de hidrogênio e/ou interações do tipo dipolo-dipolo que se originariam a partir de grupos funcionais polares do tipo ácido/base de ambas as moléculas. O grupamento parafínico da molécula de resina atua como uma calda, fazendo a transição para o corpo apolar do petróleo, que é formado por moléculas individuais saturadas e aromáticas, os quais compõem uma solução verdadeira. Esses tipos de modelos são apoiados por observações experimentais que mostram que estabilidade dos asfaltenos pode ser dirigida por efeitos de estabilização coloidal. Dentro desse contexto, muitas substâncias têm sido testadas para atuar como dispersantes, reduzindo ou retardando a floculação do asfalteno (León *et al.*, 2001; Morgado *et al.*, 2009; Dehaghani; Badizad, 2017). A Tabela 2 mostra resumidamente alguns argumentos e/ou premissas defendidos por cada perspectiva.

Tabela 2 - Asfaltenos no petróleo: solução verdadeira ou dispersão coloidal?

Perspectiva “termodinâmica”	Perspectiva “coloidal”
Separação de fase líquido-líquido.	Em geral, considera um cenário de agregação hierárquico em fase sólida desconsiderando qualquer organização molecular no estado líquido.
Tratamento termodinâmico para líquidos por mudanças de $T$ , $P$ e $x$ .	
Pode ser compreendido no contexto de soluções de moléculas.	Não formam soluções verdadeiras
Formam soluções verdadeiras em solventes compatíveis.	Levantam questionamentos acerca da aplicação de conceito de solubilidade para misturas.
Fase sólida pode representar estruturas bem abaixo de sua temperatura de transição vítrea.	Caracterizam a evolução do precipitado no estado intrinsecamente sólido.
Resinas não possuem papel crítico na solubilização e estabilidade dos asfaltenos.	Resinas possuem papel crítico na solubilização e estabilidade dos asfaltenos.

### 2.1.3. Estrutura e arquitetura molecular

A partir da Figura 1, pode-se presumir que a estrutura ou arquitetura molecular dos asfaltenos possua papel relevante no mecanismo de autoassociação que conduz à floculação e deposição dessas espécies. De fato, as moléculas de asfaltenos possuem características singulares que lhe conferem propriedades diferenciadas daquelas apresentadas pelo corpo do petróleo, os chamados maltenos. Por exemplo, um alto grau de deslocamento eletrônico associado ao sistema de anéis aromáticos fundidos é um efeito esperado sobre um grande plano macrocíclico aromático. Nessas moléculas, o efeito da dispersão de carga que é distribuída possui sinal parcialmente negativo, com isto, os planos macrocíclicos similares naturalmente deveriam se repelir. Entretanto, interações intermoleculares de orbitais  $\pi$  podem ocorrer se a distância intermolecular for pequena.

Interação de orbitais  $\pi$  é um tipo adicional de interações intermoleculares que é estabelecida em sistemas com alto grau de insaturação, proporcionando as condições necessárias para a ocorrência de sobreposição de orbitais coplanares. Esta sobreposição é

usualmente chamada de  $\pi$ -stacking. O intercâmbio de elétrons entre orbitais destas espécies conduz para uma força de atração mútua, gerando uma ligação. O comportamento dessa ligação é considerado análogo às forças de dispersão de London, com a exceção que o agregado resultante pode exibir certo caráter polar. A força da ligação entre as espécies macrocíclicas conjugadas possui valores que caem entre as ligações de hidrogênio e as forças de dispersão de London (Martinez; Iverson, 2012). Estas ligações podem ser ativadas pelo cisalhamento interplanar, e uma vez ativadas, podem acelerar rapidamente o processo de solvatação. Como resultado da perda de estabilidade, os asfaltenos floculam como estruturas amorfas a partir da fase líquida. Dependendo da concepção teórica acerca da real estrutura química dos asfaltenos (ver Seções 2.1.1 e 2.1.2), resinas possuem a função de proteger o plano macrocíclico aromático das moléculas asfálticas de influências eletrostáticas externas decorrentes de espécies incompatíveis.

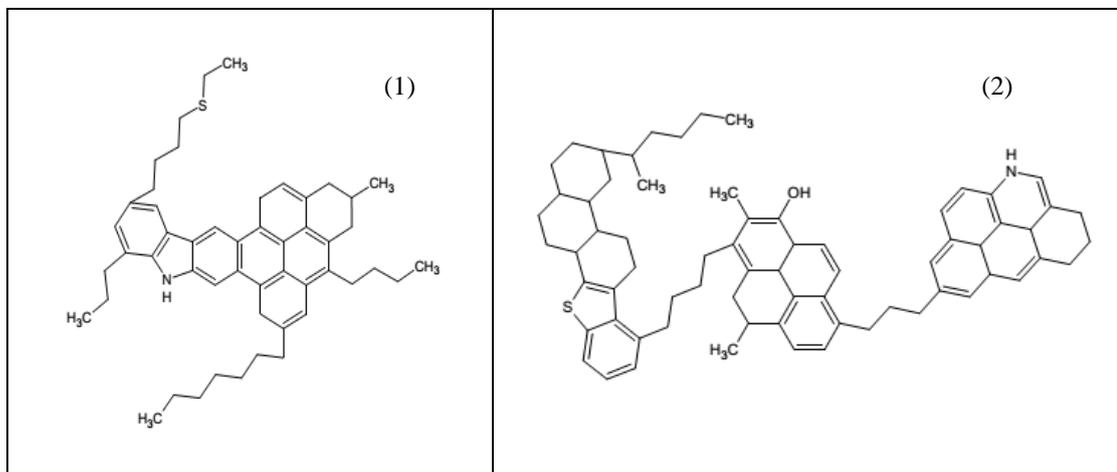
Apesar da descrição quantitativa das ligações do tipo  $\pi$ -stacking não ser uma tarefa trivial (Costa *et al.*, 2014), o entendimento intuitivo deste fenômeno é importante para compreender que as premissas teóricas sustentadas por determinados modelos, ou apontadas por um conjunto experimental de dados, são de “longo alcance” e afetam a mais básica concepção acerca do fenômeno de agregação dos asfaltenos, ou seja, a natureza molecular destas espécies.

Ainda dentro deste contexto, duas estruturas competem para definir a real estrutura molecular dos asfaltenos: a estrutura ilha, que admite uma região aromática central com cerca de 6 a 10 anéis aromáticos fundidos substituídos com cadeias alquil e grupos naftênicos periféricos, e a arquitetura arquipélago que defende menores regiões aromáticas, com 2 a 3 anéis fundidos, ligadas por “pontes” saturadas. As duas estruturas são mostradas na Figura 2.

Medições de difusão molecular, especialmente TRFD (*time-resolved fluorescence depolarization*), possuem papel relevante para a concepção de modelos do tipo ilha. Nesta técnica, um feixe de laser excita e polariza moléculas de asfaleno. Com o tempo, as moléculas excitadas sofrem difusão rotacional causando a despolarização do conjunto. Para uma esfera a uma dada temperatura, o tempo de despolarização (que é chamado de tempo de correlação) é relacionado com o tamanho molecular, a viscosidade e o volume molecular. Os estudos demonstraram que asfaltenos são caracterizados por pequenos tempos de correlação que, quando comparados com diversos padrões, consistentemente concordam com uma estrutura do tipo ilha (Groenzin *et al.*, 2003; Groenzin; Mullins, 2007; Mullins, 2010; Mullins *et al.*, 2012; Ramírez e Morales, 2013). Medições de espalhamento de luz de baixo ângulo,

também apontam para uma estrutura do tipo ilha e agregação via ligações do tipo  $\pi$ -stacking (Sirota, 2005; Eyssautier *et al.*, 2011; Hoepfner *et al.*, 2013).

Figura 2 - Estrutura molecular dos asfaltenos. (1) modelo “ilha” e (2) modelo “arquipélago”.



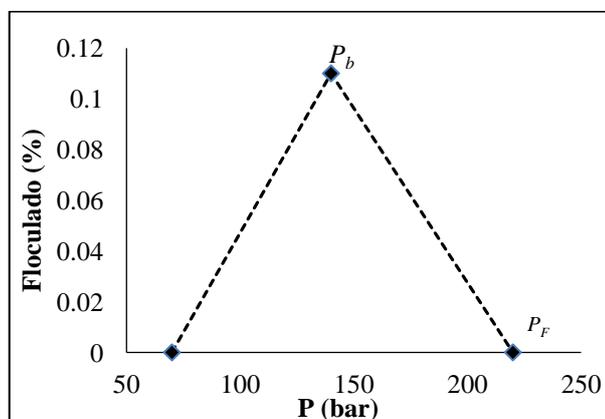
Fonte: (1) Groenzin e Mullins, 2001; (2) Acevedo, 2004.

Entretanto, também já foi reportado que asfaltenos também exibem estruturas em ponte compreendendo enxofre, nitrogênio, grupos aromáticos e naftênicos ligados por cadeias alquil. Exibem forte adesão a uma grande variedade de superfícies, ocluem outros componentes e apresentam certa elasticidade. Nenhuma destas propriedades é consistente com sistemas formados apenas por empilhamento de estruturas aromáticas por meio de mecanismos do tipo  $\pi$ -stacking. Dentro deste contexto, o modelo molecular arquipélago pode ser mais coerente. Como exemplo de alguns trabalhos que apontam para estruturas arquipélago pode-se citar o de Alshareef *et al.*, 2011, que demonstraram que as reações de adição em soluções contendo asfalteno produzem espécies aromáticas policíclicas em ponte por meio de grupos alquil. Verruto e Kilpatrick (2007) usaram espalhamento de nêutrons (SANS) em sistemas modelo (asfalteno + mistura de solventes) para verificar qual solvente seria preferencialmente ocluído nos interstícios dos agregados. Foi observado o enriquecimento de tolueno em detrimento à decalina ou heptano. Long *et al.*, (2007) relataram que a extensão elástica dos agregados asfaltênicos é consistente com um polímero de cadeia longa quando estressado mecanicamente por uma força externa. Agrawala e Yarranton (2001) observaram que a massa molar aparente dos asfaltenos em tolueno medida por osmometria de pressão de vapor dependia tanto da concentração do asfalteno quanto da concentração de resinas na solução, onde concluíram que a formação dos agregados seria por adição gradual dos componentes.

#### 2.1.4. Reversibilidade do fenômeno de floculação e agregação dos asfaltenos

Alguns estudos apontam que em condições de poço o rendimento máximo da floculação dos asfaltenos é observado próximo à pressão do ponto de bolha ( $P_b$ ). Quando a pressão está acima da  $P_b$  e menor do que a pressão de início de floculação ( $P_F$ ), a quantidade de asfalto floculado aumenta com a diminuição da pressão. Este efeito tem sido relacionado com a diminuição da densidade da fase líquida. Por outro lado, quando a pressão do sistema é menor do que a do ponto de bolha, frações de hidrocarbonetos mais leves deslocam-se para fase gasosa, aumentando a densidade do líquido e a solubilidade dos asfaltenos no petróleo. Sob estas condições, o fenômeno de floculação tem sido considerado reversível (Aske *et al.*, 2002; Du; Zhang, 2004; Abedinia *et al.*, 2011a,b; Panugantia *et al.*, 2013; Tavakkoli *et al.*, 2014.). A Figura 3 mostra esquematicamente a relação entre a quantidade de asfalto floculado e a variação da pressão em condições de poço.

Figura 3 - Floculação dos asfaltenos no petróleo em função da variação da pressão do poço em que  $P_b$  é ponto de bolha e  $P_F$  a pressão de início de floculação.



Fonte: O autor, 2017.

Leontaritis *et al.*, (1994) afirmaram que a composição elementar dos asfaltenos tem papel fundamental na reversibilidade. Hammami (2000) sugere que a floculação é geralmente reversível mesmo em pressões ordinárias, mas que a cinética de redissolução varia significativamente dependendo de quão complexo se encontra o estado de agregação. Aske *et al.*, (2002) investigaram a agregação de asfaltenos tanto no petróleo como em sistemas modelo em altas pressões simulando condições de poço (óleos vivos) utilizando espectroscopia de infravermelho próximo. Em ambos os casos, as variações espectrais

relacionadas à agregação dos asfaltenos foram semelhantes. No entanto, no petróleo o fenômeno apresentou maior grau de reversibilidade. Abedini *et al.*, (2011) avaliaram a reversibilidade da floculação dos asfaltenos com relação à mudança de composição da mistura, variação de temperatura e o efeito da pressão. Os resultados mostraram que o rendimento da floculação diminuiu com aumento da temperatura, enquanto que foi quase totalmente reversível com a mudança na composição e com a variação da pressão, apresentando certa histerese em ambos os casos.

Embora existam várias observações acerca da reversibilidade da floculação dos asfaltenos, este fenômeno também tem sido considerado irreversível em alguns estudos. Por exemplo, Rogel *et al.*, (2003) exploraram a suposição de reversibilidade em condições ambiente. Os resultados apontaram que os asfaltenos floculados não podem ser reincorporados à fase líquida para alcançar seu estado original e que a reversibilidade só seria atingida com larga histerese, fato que aponta para irreversibilidade do fenômeno. Rad *et al.*, (2013), partindo do princípio que flóculos asfálticos não podem ser naturalmente redispersos, estudaram a possibilidade do tratamento ultrassônico para desestabilizar tais flóculos. De acordo com os resultados reportados, a radiação de ondas ultrassônicas pode atenuar a irreversibilidade do processo. Porém, também foi apontado que a cinética de agregação pode ter sido afetada pelo choque de ondas ultrassônicas, como consequência, o tratamento ultrassônico poderia estar atuando mais eficazmente impedindo a formação dos flóculos ao invés de desintegrá-los em partículas menores.

## **2.2. Estabilidade e compatibilidade**

Prever problemas relacionados à floculação dos asfaltenos, tanto nos reservatórios, quanto nos equipamentos e na planta de refino, minimiza o risco nas tomadas de decisão para este tipo de investimento. Isto enfatiza a importância dos esforços para previsão da estabilidade das frações pesadas e, em especial, o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo. Assim, nesta seção apresentar-se-á uma breve descrição dos principais testes utilizados para a previsão da estabilidade do asfaleno e da compatibilidade entre petróleos e/ou derivados.

### 2.2.1. Índice de instabilidade coloidal (IIC)

De acordo com esse índice, o petróleo é considerado um sistema coloidal composto por quatro pseudocomponentes; saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, a chamada fração SARA. Desta forma, a estabilidade do asfalteno é matematicamente expressa como a soma do teor mássico percentual de asfalteno e de saturados (floculante) dividido pela soma do teor mássico percentual de aromáticos e resinas (peptizantes) (Asomaning, 2003). Floculantes desestabilizam asfalteno, enquanto que os peptizadores estabilizam a fração de asfalteno, de acordo com a Equação 2.1.

$$IIC = \frac{\% \text{ asfalteno} + \% \text{ saturado}}{\% \text{ resina} + \% \text{ aromático}} \quad (2.1)$$

Quanto menor o valor *IIC* maior a estabilidade do asfalteno no petróleo. Asomaning (2003) reporta que quando  $IIC \leq 0,7$  o petróleo é estável e não deve apresentar problemas relacionados à floculação de asfalteno.

### 2.2.2. Índice de estabilidade coloidal (IEC)

De acordo com esse índice, que foi proposto a partir de uma modificação da Equação 2.1, a fração asfáltênica de petróleos instáveis é mais polar em comparação com os petróleos estáveis. Assim, a polaridade é levada em consideração em função da inclusão das constantes dielétricas dos pseudocomponentes da fração SARA de acordo com a Equação 2.2 (Likhatsky; Syunyaev, 2010). As constantes dielétricas das frações saturada e aromática foram assumidas constantes e iguais ao do heptano e do tolueno, respectivamente. Já para asfaltenos e resinas as constantes dielétricas foram obtidas a partir de cálculos teóricos tomando como base moléculas hipotéticas já reportadas na literatura. De fato, Likhatsky e Syunyaev (2010) mostraram que a inclusão da polaridade para a previsão da estabilidade coloidal dos petróleos conduziu a um aumento da capacidade preditiva em comparação à Equação 2.1.

$$IEC = \frac{\% \text{ asfalteno}(\varepsilon^{asf}) + \% \text{ saturado}(\varepsilon^{sat})}{\% \text{ resina}(\varepsilon^{res}) + \% \text{ aromático}(\varepsilon^{arom})} \quad (2.2)$$

em que os valores das constantes dielétricas ( $\varepsilon$ ) são:  $\varepsilon^{asf} = 18,4$  e  $\varepsilon^{res} = 3,8$  para petróleos instáveis.  $\varepsilon^{asph} = 5,5$  e  $\varepsilon^{res} = 4,7$  para petróleos estáveis.  $\varepsilon^{sat} = 1,921$  e  $\varepsilon^{arom} = 2,379$  para todos os petróleos.

Se  $IEC > 0,95$ , o petróleo é considerado instável e os asfaltenos deverão flocular. Se  $IEC < 0,95$ , o petróleo é estável e a floculação de asfalto é improvável.

### 2.2.3. Índice de estabilidade

Uma vez que as resinas são consideradas como peptizadores naturais de asfaltenos, mantendo-os em solução, a razão asfalto/resina (A/R) é amplamente utilizada como forma de inferir sobre a estabilidade do sistema. Asomaning (2003) relata que se a razão A/R for inferior a 0,35 o petróleo não deverá apresentar problemas relacionados à floculação e deposição dos asfaltenos.

### 2.2.4. Parâmetro de Heithaus

Este método foi desenvolvido por Heithaus (1962) para prever a estabilidade de petróleos pesados e asfaltos. Nele, uma solução de petróleo (ou betume) diluída em solvente aromático é titulada com solvente parafínico até ocorrer a floculação dos asfaltenos. Uma relação de floculação ( $FR$ ) é obtida neste ponto levando em conta a fração volumétrica do solvente aromático em relação ao volume total de solvente ( $V_S$ ) e ao volume de titulante ( $V_T$ ), de acordo com a Eq. 2.3.

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T} \quad (2.3)$$

O grau de diluição do petróleo ( $C$ ) é dado pela massa do petróleo dividida pelo volume total de solvente aromático e titulante como se segue:

$$C = \frac{m_A}{V_S + V_T} \quad (2.4)$$

$m_A$  é a massa de petróleo.

Várias titulações (geralmente 3 ou 4) devem ser realizadas com concentrações diferentes de petróleo. Os valores  $FR$  e  $C$  obtidos em cada titulação são usados para a construção do gráfico ( $FR, C$ ). Estas coordenadas devem corresponder a uma função polinomial de primeira ordem e a regressão linear deve fornecer as interseções com o eixo das ordenadas ( $FR_{max}$ ) e com o eixo das abscissas ( $C_{min}$ ). A partir destas medidas, três parâmetros característicos dos petróleos são determinados:  $P_a$ ,  $P_o$  e o parâmetro  $P$  (Equações 2.5, 2.6 e 2.7) indicando, respectivamente, a peptizabilidade, o poder peptizante dos asfaltenos e o estado global de peptização do sistema.

$$P_a = 1 - FR_{max} \quad (2.5)$$

$$P_o = FR_{max} \left( \frac{1}{C_{min}} + 1 \right) \quad (2.6)$$

$$P = \frac{P_o}{1 - P_a} \quad (2.7)$$

Quando  $P < 1$ , a amostra é considerada instável e propensa à floculação de asfaleno. Para maiores valores de  $P$ , a amostra será mais estável com alta peptização de asfaltenos. Neste ponto, vale ressaltar que peptização é um termo comum no estudo de polímeros, indicando o processo de transição de uma fase gel (sistema formado pela estrutura rígida de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios) para uma fase sol (uma dispersão de partículas coloidais, entre 1 e 1000 nm, estável em um fluido). Em uma analogia qualitativa, amostras que apresentam “asfaltenos sol” são classificadas como estáveis, enquanto as que apresentam “asfaltenos gel” são classificadas como instáveis.

### 2.2.5. Tolueno equivalente

O valor numérico do Tolueno Equivalente ( $TE$ ) é considerado como uma medida da capacidade de solubilização necessária para manter os asfaltenos dissolvidos no petróleo. Os testes experimentais consistem em adicionar misturas n-heptano + tolueno em diversas proporções ao petróleo. Os testes prosseguem até que uma mistura de solventes seja incapaz de flocular asfaltenos com menor quantidade de tolueno (Moura, 2007).

O  $TE$  pode ser calculado de acordo com a Equação 2.8, em que  $V_{Tol}$  é o volume de tolueno na mistura e  $V_{C7}$  é o volume n-heptano.  $TE$  varia de 1 a 100, e quanto menor o valor, maior a estabilidade do petróleo.

$$TE = \frac{V_{Tol}}{V_{Tol} + V_{C7}} \times 100\% \quad (2.8)$$

### 2.2.6. Índice de correlação Bureau of Mines - Tolueno Equivalente ( $BMCI-TE$ )

O parâmetro  $BMCI-TE$  é constituído pelas variáveis  $BCMI$  e  $TE$ , o método  $BMCI$  foi desenvolvido como uma estimativa da natureza aromática dos petróleos, e utiliza densidade e viscosidade do petróleo baseado no algoritmo *NIPER* (*National Institute for Petroleum and Energy Research - USA*). Para isso, desenvolveu-se uma escala para a qual parafinas normais, como n-heptano, apresentam  $BMCI$  igual a zero, enquanto que o benzeno tem um valor  $BMCI$  igual a 100. Por se tratar de uma patente de procedimento industrial de carácter confidencial não há detalhes disponíveis na literatura científica aberta. No entanto, com base nos valores de  $BMCI-TE$  já reportados, propõem-se três intervalos que indicam a propensão do asfalteno flocular. Para  $BMCI-TE \leq 9$ , os asfaltenos são altamente susceptíveis a flocular, enquanto que para  $BMCI-TE \geq 11$ , os asfaltenos são estáveis. Valores entre 9 e 11 são considerados como limites e os petróleos são igualmente prováveis de serem estáveis ou instáveis (Zilio *et al.*, 2009; apud Moura, 2007).

### 2.2.7. O modelo de compatibilidade de petróleos

Neste modelo de compatibilidade (Wiehe; Kennedy, 2000) são necessários dois parâmetros: (i) o número de insolubilidade ( $I_N$ ), que representa o grau de insolubilidade dos asfaltenos, e (ii) o número de solubilidade da mistura ( $S_{BN}$ ), relativo à capacidade do petróleo em solubilizar asfaltenos em soluções de petróleo + n-heptano + tolueno. Por esta razão, soluções contendo n-heptano e tolueno em diferentes proporções são adicionadas ao petróleo para determinar o início da floculação de asfalto. São necessários pelo menos dois testes: (1) teste de diluição com n-heptano, e (2) teste de Tolueno Equivalente. Para cada razão  $V_{pet} / V_{TH}$  (volume de petróleo dividido pela soma dos volumes de tolueno e n-heptano) é determinado o volume mínimo de tolueno para manter asfaltenos em solução. A partir destes valores, obtém-se a seguinte equação linear, em que o coeficiente linear é representado pelo número de insolubilidade ( $I_N$ )

$$\frac{100V_{Tol}}{V_{TH}} = I_N + \frac{100V_{pet}}{V_{TH}} \left( \frac{I_N - S_{BN}}{100} \right) \quad (2.9)$$

A porcentagem mínima de tolueno em  $V_{TH}$  para manter os asfaltenos solúveis  $[100 \cdot (V_{Tol} / V_{TH})]$  é plotada contra  $100 \cdot (V_{pet} / V_{Tol})$ ; os dados deverão cair sobre uma linha em que o intercepto do eixo y é igual ao número de insolubilidade, enquanto o intercepto do eixo x é  $H_D$ . Este termo é utilizado para calcular o número de solubilidade mistura como segue:

$$S_{BN} = I_N \left( 1 + \frac{100}{H_D} \right) = I_N \left( 1 + \frac{V_{C7}}{V_{pet}} \right)_{V_{Tol}=0} \quad (2.10)$$

O intercepto do eixo x é avaliado diretamente pela determinação do volume máximo de n-heptano que provoca a floculação do asfalto, isto é, o ensaio de diluição do heptano ( $S_{BN} = I_N$ ). A razão  $S_{BN} / I_N$  é utilizada para prever a estabilidade do petróleo, sendo que valores elevados correspondem a petróleos mais estáveis.

### 2.2.8. Separação de fases induzida por n-heptano por varredura óptica

Aplicando o método padrão ASTM D-7061, é possível determinar a estabilidade de petróleos e a compatibilidade de misturas de petróleos medindo a transmitância ou espalhamento de luz como consequência da floculação de asfaltenos. Utiliza-se um dispositivo óptico (tipo *Turbiscan*) que emite um raio de luz infravermelha ( $\lambda = 850$  nm) sobre um tubo de vidro contendo a amostra. Sensores detectam a luz que é transmitida ou refletida pela amostra, 16 varreduras são realizadas. Quando a medição é concluída, a transmitância é analisada entre 10 e 55 mm (distância a partir fundo do tubo em direção ao topo). A transmitância média ( $x_i$ ) registrada nesta região é calculada uma vez por minuto; a transmitância média total ( $x_T$ ) de cada uma das 16 varreduras é determinada e, finalmente, o número de separabilidade ( $S_N$ ) é calculado usando a equação para o desvio padrão como se segue:

$$S_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_T)^2}{n-1}} \quad (2.11)$$

em que,  $x_i$  é a transmitância média para cada minuto,  $x_T$  a média para os  $n$  valores de  $x_i$  e  $n$  o conjunto de medições repetidas.

A transmitância de luz muda à medida que ocorre a floculação. Se  $0 < S_N < 5$ , o petróleo é altamente estável. Se  $5 < S_N < 10$ , a estabilidade do petróleo é baixa. Se  $S_N > 10$ , o petróleo é altamente instável.

### 2.3. **Parâmetro de solubilidade**

Os testes mencionados na Seção 2.2 são ferramentas importantes para determinar a estabilidade de asfaltenos nos petróleos. No entanto, deve-se ter em mente que eles foram desenvolvidos para petróleos específicos. Com isto, as propriedades específicas de outros petróleos podem não estar contempladas no desenvolvimento das correlações. Uma

abordagem termodinâmica, supostamente mais robusta, vem sendo desenvolvida a partir do conceito do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

### 2.3.1. A teoria da solução regular: o modelo do parâmetro de solubilidade

Hildebrand e Jenks (1920) chamaram a atenção para o fato de que as curvas de solubilidade de alguns solutos, plotadas como o logaritmo da fração molar dos solutos contra temperatura, resulta em uma “família de curvas” na qual é possível identificar um claro padrão. Em 1927, Dorfman e Hildebrand (1927) denominaram essas soluções como “regulares” e, em 1929, Hildebrand (1929) discutiu o significado termodinâmico dessa regularidade, afirmando que:

A partir da nossa concepção de uma solução regular como aquela em que os efeitos químicos e de orientação molecular estão ausentes, e em que a distribuição e orientações são aleatórias, assim como em uma solução ideal, podemos concluir que a probabilidade de distribuição de uma espécie  $i$  em solução é a mesma nas duas soluções (ideal e real) e, portanto, que a diferença de entropia é zero. Não podemos esperar que essa conclusão se mantenha a menos que a distribuição aleatória de moléculas persista. Podemos esperar ainda que uma pequena correção deve ser aplicada para lidar com a mudança na entropia que acompanha as mudanças de volume, dadas por  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ ; ou podemos declarar nosso princípio da seguinte forma: Uma solução regular é aquela que não envolve mudança de entropia quando uma pequena quantidade de um de seus componentes é transferida para ela a partir de uma solução ideal da mesma composição, permanecendo o volume total inalterado (1929, p. 68-69).

Dessa forma, o modelo de solução regular pode ser entendido com uma tentativa de uma explicação quantitativa do comportamento não-ideal. O modelo assume que a entropia de mistura é a mesma que a mistura ideal, mas que a entalpia de mistura não é zero. Portanto, serão avaliadas nesta seção, principalmente e de forma sucinta, as relações de solubilidade admitidas pela teoria da solução regular, as quais envolvem a obtenção e previsão do calor de mistura para calcular a energia livre de mistura. Dessa forma, também se pretende demonstrar que, *a priori*, o parâmetro de solubilidade idealizado por Hildebrand é uma propriedade

termodinâmica “cuja existência torna-se perceptível” somente dentro do estado de referência idealizado chamado de solução regular.

Em 1906, J. J. van Laar (Laar, 1906) tratou a pressão de vapor de misturas líquidas binárias baseando-se na equação de van der Waals. O calor de mistura, de acordo com van Laar, para um líquido não expandido (volume molar igual ao volume efetivo Ed van der Waals,  $v_{m,i} = b_i$ ) pode ser calculado como se segue:

$$\Delta_{mist}h = \frac{x_1x_2b_1b_2}{x_1b_1 + x_2b_2} \left( \frac{a_1^{1/2}}{b_1} - \frac{a_2^{1/2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.12)$$

em que  $a_i$  e  $b_i$  são os parâmetros críticos de van der Waals pertencentes às substâncias puras pertencentes à mistura binária.

Dessa forma, a condição de idealidade - calor de mistura igual a zero - somente pode ser atingida se  $a_1^{1/2}/b_1 = a_2^{1/2}/b_2$ , o que ocorre quando os componentes da mistura possuem pressões críticas iguais, pois, segundo a equação de estado de van der Waals, a pressão crítica é igual a  $8a/27b^2$ .

Apesar de as observações experimentais não acompanharem a proposta de van Laar, este foi um passo notável na teoria das soluções não polares, pois esta equação expressa uma propriedade termodinâmica básica de uma mistura em termos de propriedades dos seus componentes puros. Dolezalek (1908, apud Prausnitz *et al.*, 1998) publicou um trabalho no qual ele tentou explicar o comportamento não-ideal das soluções assumindo equilíbrio químico, associação e solvatação, com todas as espécies moleculares obedecendo a lei de Raoult. Esse ponto de vista é contrário ao apresentado por van Laar, o qual assume que a diferença na magnitude das formas ou interações de van der Waals são suficiente para explicar o comportamento não-ideal observado em algumas soluções.

Um trabalho publicado por van Laar e Loretz (1925, apud Hildebrand; Scott, 1950) melhorou a Equação 2.12 pela substituição das constantes  $b_1$  e  $b_2$  pelos volumes molares  $v_{m1}$  e  $v_{m2}$ . No entanto, segundo Hildebrand e Scott (1950), na tentativa de explicar formalmente essa variação da Equação 2.12, o trabalho torna-se completamente confuso quando se tenta seguir algebricamente as implicações físicas da mudança proposta.

Em 1916, Hildebrand (Hildebrand, 1916) publicou o primeiro de uma série de trabalhos sobre solubilidade no qual discute as alegações de van Laar e Dolezalek. Hildebrand apontou que nenhum tipo razoável de associação poderia explicar a formação de duas fases

líquidas; que a polaridade pode desempenhar um papel mais importante do que a associação, e que a ordem de solubilidade de um soluto em uma série de solventes pode ser determinada pela diferença relativa à pressão interna, exceto por desvios devido à polaridade. Em 1919, Hildebrand (Hildebrand, 1919) apresentou vários métodos para obter a pressão interna, incluindo a razão entre a energia de vaporização e o volume molar. Depois Hildebrand e Jenks (Hildebrand; Jenks, 1920) reportaram uma “família” de curvas obtidas quando a solubilidade do iodo ( $x_2$ ) em várias soluções foi plotada como  $\log(x_2)$  vs  $1/T$ , e em 1927, designou tais soluções como “regulares” e mostrou que para elas a relação  $RT\gamma_2 = B x_1^2$ , em que  $B$  é uma constante para uma solução isotérmica, é suficiente para descrever diversas propriedades termodinâmicas, tal como, calor de mistura.

Em 1931, Scatchard (Scatchard, 1931) publicou um trabalho que, em suas próprias palavras, afirma que:

Pode ser considerado como um desenvolvimento quantitativo do tratamento de Hildebrand, embora isso discorde com suas ideias em alguns pontos importantes, ou como um método de libertar o tratamento de van Laar das inadequações da equação de van der Waals (1931, p. 321).

Sua ideia básica é: (i) a energia mútua entre duas moléculas depende somente da distância entre elas e suas relativas orientações, (ii) a distribuição das moléculas é randômica, tanto em posição quanto em orientação e, (iii) a variação de volume na mistura sobre pressão constante é zero.

Essas suposições permitiram escrever a “energia coesiva” de um mol da mistura como:

$$-E_{mist} = \frac{c_{11}v_{m1}^2x_1^2 + 2c_{12}v_{m1}v_{m2} + c_{22}v_{m2}^2x_2^2}{x_1v_{m1} + x_2v_{m2}} \quad (2.13)$$

em que, para substâncias puras,  $-E = c_{ii}v_{mi}$ , e, portanto,  $c_{ii} = -E/v_{mi}$ . O parâmetro  $c_{ii}$  é a chamada “densidade da energia coesiva”. O parâmetro  $c_{ij}$  é a energia coesiva do par cruzado obtido por média geométrica a partir dos valores  $c_{ii}$  das substâncias puras.

Transformando para as frações volumétricas  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  (Eq. 2.14), Scatchard obteve a energia de mistura (Eq. 2.15).

$$-E_{mist} = (x_1v_{m1} + x_2v_{m2})(c_{11}\phi_1^2 + 2c_{12}\phi_1\phi_2 + c_{22}\phi_2^2) \quad (2.14)$$

$$\Delta_{mist}E = E_{mist} - E_1x_1 - E_2x_2 = (x_1v_{m1} + x_2v_{m2})A_{12}\phi_1\phi_2 \quad (2.15)$$

em que,  $A_{12} = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})$ . Assumindo-se  $c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2}$ ,  $A_{12}$  pode ser escrito como se segue:

$$A_{12} = (c_{11}^{1/2} - c_{22}^{1/2})^2 \quad (2.16)$$

Para líquidos em temperaturas ordinárias, nos quais a idealidade da fase vapor pode ser assumida, pode-se identificar  $-E$  com  $\Delta_{vap}U$ , a energia interna de vaporização. A partir disso, a Equação 2.15 pode ser reescrita de acordo com a Equação 2.17.

$$\Delta_{mist}E = (x_1v_{m1} + x_2v_{m2}) \cdot \left[ \left( \frac{\Delta_{vap}U_1}{v_{m1}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta_{vap}U_2}{v_{m2}} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1\phi_2 \quad (2.17)$$

Esta equação pode ser obtida a partir da Equação 2.12 de van Laar em que o parâmetro de van der Waals  $a_i$  é definido como  $v_{mi}\Delta_{vap}U_i$ . Ao termo  $(\Delta_{vap}U_i / v_{mi})^{1/2}$  foi proposto o nome de “parâmetro de solubilidade”, sendo designado pelo símbolo  $\delta$ . Assumindo a fase vapor como ideal, o parâmetro de solubilidade pode ser aproximado por meio da entalpia de vaporização de acordo com a Equação 2.18.

$$\delta_{ii} = \left( \frac{\Delta_{vap}U_i}{v_{mi}} \right)^{1/2} \equiv \left( \frac{\Delta_{vap}h_i - RT}{v_{mi}} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

em que  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

A energia parcial molar de mistura para o componente 1 é então:

$$\Delta_{mist}\bar{E} = \phi_1\phi_2v_{m1}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.19)$$

Novamente, se qualquer expansão na mistura for negligenciada, pode-se identificar a energia de mistura com o calor de mistura, isto é,  $\Delta\bar{h} = \Delta\bar{E} + P\Delta v_m = \Delta\bar{E}$ . Assim, na medida em que a solução seja regular, a entropia parcial molar menos a entropia do componente puro é  $-R\ln(x_1)$ , podendo-se combinar o termo energético e o entrópico para obter o excesso parcial molar da energia livre de mistura do componente 1:

$$\Delta_{mist}\bar{G}_1 = RT\ln\gamma_1 = RT\ln(x_1) + \varphi_1\varphi_2 v_{m1}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.20)$$

A teoria das soluções regulares é atraente principalmente pela sua simplicidade. Para muitas misturas líquidas que contêm moléculas apolares, esta teoria pode prever o equilíbrio com razoável precisão e pode correlacionar o coeficiente de atividade da fase líquida usando somente parâmetros de substâncias puras para corrigir os desvios. Para misturas que contenham larga assimetria molecular ou para misturas que contenham moléculas com razoável polaridade ou com ligações de hidrogênio, a teoria das soluções regulares geralmente é inadequada. No entanto, esta abordagem é a mais utilizada na formulação de problemas relacionados com a floculação dos asfaltenos, sendo a equação de Hildebrand e Scatchard utilizada em conjunto com a equação de Flory-Huggins para soluções poliméricas, de acordo com a Equação 2.21.

$$\ln\gamma_1 = \ln\varphi_1 + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{v_{m1}\varphi_2^2}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.21)$$

Apesar da Equação 2.21 geralmente não fornecer uma precisa descrição quantitativa da solução polimérica (pelo fato de também estar baseada na suposição de mistura aleatória polímero-solvente, negligenciando a possibilidade da orientação em nível molecular) a equação de Flory-Huggins traz na sua essência características que distinguem as soluções que possuem propriedades fortemente influenciadas pela assimetria molecular do sistema. Além disto, como aponta Prausnitz *et al.*, (1999), é um bom guia qualitativo da solubilidade de um polímero.

### 2.3.1.1. Parâmetros de solubilidade bidimensionais e tridimensionais

As premissas da teoria proposta por Hildebrand são restritivas, pois as ligações de hidrogênio e forças polares não foram contabilizadas. Como um exemplo simples de uma falha da teoria de Hildebrand, os parâmetros de solubilidade do 1-butanol ( $23,2 \text{ MPa}^{1/2}$ ) e do nitroetano ( $22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ) são próximos, mas nenhum dos solventes dissolve um epóxi típico. No entanto, uma mistura dos dois solventes 1:1 é um bom solvente para um epóxi. Daí, a partir da aditividade ideal - hipótese de que o parâmetro de solubilidade pode ser calculado como uma média ponderada pelas frações volumétricas dos constituintes da mistura - percebe-se que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand falha ao lidar com esses casos. Por isso, novas abordagens para o modelo do parâmetro de solubilidade foram desenvolvidas.

Burrell (1955) (apud Hansen, 1967), verificando que a teoria de Hildebrand apresentava inconsistência quando aplicada a solventes com ligações de hidrogênio, incorporou mais um parâmetro para representá-las. Com isto, propôs que a classificação dos solventes fosse realizada utilizando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand acrescido de um parâmetro para contabilizar a intensidade de ligações de hidrogênio. Depois, Blanks e Prausnitz (1964) introduziram uma modificação dividindo o parâmetro de solubilidade de Hildebrand em dois componentes; uma contribuição apolar e outra polar. Crowley (1966 apud Hansen, 1967) desenvolveu o primeiro sistema de três parâmetros para classificar os solventes; o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, um parâmetro associado às ligações de hidrogênio e um parâmetro relacionado ao momento dipolar. Em 1967, Hansen (1967) apresentou um método que a partir de então vem sendo extensivamente empregado em diversas aplicações. Ele propôs que a energia coesiva total do solvente seria a resultante de três contribuições cada uma individualmente representando os três principais tipos de interações intermoleculares: dispersivas, polares e de ligações de hidrogênio.

As interações dispersivas são as forças de atração que surgem devido à flutuação aleatória da nuvem eletrônica atômica ou molecular ao redor no núcleo ( $\delta_d$ ). Para alcanos estas são essencialmente as únicas interações coesivas. O segundo tipo é representado pelas interações dipolo permanente-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo induzido, e representam a energia coesiva polar ( $\delta_p$ ). A terceira principal fonte de energia coesiva são as ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ). Então, segundo Hansen, o somatório destas componentes deve ser numericamente próximo ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, ou parâmetro de solubilidade total ( $\delta_T$ ), de acordo com a Equação 2.22.

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.22)$$

Desta forma, Hansen apresentou o parâmetro de solubilidade como um ponto no espaço tridimensional, definido pelas coordenadas esféricas,  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ . Este ponto indica o centro de uma esfera de solubilidade de raio  $Re$  característico de cada substância ou mistura.

Hansen (2007) apresentou a “distância”  $Ra$  entre duas substâncias com base nas suas respectivas coordenadas de solubilidade de Hansen (CSH) como se segue:

$$(Ra_{1,2})^2 = 4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \quad (2.23)$$

em que os subscritos 1 e 2 referem-se aos componentes de uma mistura binária.

Essa equação foi desenvolvida empiricamente a partir de dados experimentais de solubilidade de solutos em solventes aplicando métodos gráficos com a finalidade de trabalhar mais facilmente com grandes conjuntos de dados, designando a razão  $Ra/Re$  como a diferença de energia relativa -  $RED$  (do inglês, *relative energy difference*). Valores de  $RED$  menores que 1,0 indicam alta afinidade;  $RED$  igual ou muito próximo a 1,0 é uma condição de contorno; e, progressivamente, maiores valores indicam afinidades menores.

Portanto, em termos das coordenadas de solubilidade de Hansen, a solubilidade do epóxi na mistura 1:1 1-butanol + nitroetano pode ser explicada. Um típico epóxi possui CSH equivalente a [17; 8; 8]  $\text{MPa}^{1/2}$  e o butanol [16; 5,7; 15,8]  $\text{MPa}^{1/2}$ , o que resulta em uma distância  $Ra$  igual a 8,4  $\text{MPa}^{1/2}$  com relação ao epóxi. Já o nitroetano possui CSH igual a [16; 15,5; 4,5]  $\text{MPa}^{1/2}$ , o que confere uma distância  $Ra$  de 8,5  $\text{MPa}^{1/2}$  também com relação ao epóxi. Já a mistura 1:1 (1-butanol + nitroetano) possui CSH de [16; 10,5; 10,3]  $\text{MPa}^{1/2}$  com  $Ra$  de 3,9  $\text{MPa}^{1/2}$  com relação ao epóxi. Em outras palavras, o centro da esfera de solubilidade de um pseudocomponente puro que possui, em termos de força coesiva, as características da mistura 1-butanol + nitroetano (1:1) é muito mais próximo do centro da esfera de solubilidade do epóxi que os solventes individuais, fato que explicaria o aumento de solubilidade.

Laux *et al.*, (2000) afirmaram que valores adequados para as CSH do asfalto seriam:  $\delta_d = 18,4$ ,  $\delta_p = 5$  e  $\delta_h = 5$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ). Entretanto, a aplicação de parâmetros de solubilidade a problemas típicos das indústrias de petróleo permite, em geral, desprezar a correção de Hansen e utilizar apenas o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, pois os hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos só apresentam o termo dispersivo e os hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixa contribuição para o termo polar e de ligações de hidrogênio. A falta de uma

melhor caracterização das resinas e asfaltenos faz com que eles não sejam tratados em detalhes, e assim a maneira mais efetiva de tratar o problema no contexto de petróleo é somente calcular o parâmetro de Hildebrand.

### 2.3.2. Parâmetro de solubilidade e a estabilidade dos petróleos

No Brasil, vários estudos desenvolvidos como resultados da parceria entre universidades e empresas do setor de petróleo vêm demonstrando a importância e a versatilidade da utilização do parâmetro de solubilidade como uma propriedade referencial para avaliar e prever a estabilidade e compatibilidade entre petróleos e derivados.

Por exemplo, González *et al.*, (2006) avaliaram as condições de formação de uma fase asfáltica incipiente em função da variação do parâmetro de solubilidade de misturas de petróleos e n-parafinas leves. Nos ensaios, o parâmetro de solubilidade das misturas variou de forma inversamente proporcional à fração parafínica na mistura. Petróleos que apresentavam fases asfálticas incipientes com pequeno volume de parafina foram classificados como instáveis, do contrário, os mesmos eram considerados estáveis. Após esta classificação, os petróleos foram reagrupados em função da ocorrência de problemas operacionais relacionados à floculação de asfalto. Os autores reportaram que petróleos classificados como instáveis eram os que apresentavam problemas de deposição em operações de campo, enquanto que os estáveis não apresentavam qualquer problema nas operações de produção.

Carbonezi *et al.*, (2009) constataram que a adição de ácidos naftênicos naturais do petróleo a soluções ternárias tolueno + n-heptano + asfalto diminui a tendência autoassociativa dos asfaltenos, apontando que ácidos naftênicos podem possuir papel relevante na estabilidade e compatibilidade entre petróleos. Os resultados foram explicados em termos da variação do parâmetro de solubilidade crítico da mistura ternária na qual os asfaltenos flocularam. Machado *et al.*, (2001) avaliaram a atuação de inibidores poliméricos no ponto de fluidez de petróleos que apresentaram problemas relacionados com a deposição de parafinas e constataram que, não apenas o parâmetro de solubilidade, mas também a massa molar e polidispersidade do polímero influenciam no ponto de fluidez dos petróleos avaliados.

Ramos *et al.*, (2013) utilizaram dados de floculação de asfalto obtidos com a titulação de petróleos com n-heptano para prever o parâmetro de solubilidade do próprio

petróleo. Os parâmetros de solubilidade calculados foram utilizados para a previsão do limite de compatibilidade entre petróleos e os resultados correlacionaram-se adequadamente com dados experimentais.

Garreto *et al.*, (2013) consideraram que as espécies menos solúveis da fração asfáltica de petróleos sempre tendem a flocular em um mesmo valor de parâmetro de solubilidade. A partir dessa suposição, desenvolveu uma metodologia para obtenção do valor do parâmetro de solubilidade de uma mistura sintética que não afetaria o comportamento de fase do asfaleno quando adicionada aos petróleos em qualquer proporção. O sucesso desse trabalho facilitaria as operações de escoamento de petróleos pesados e extrapesados os quais usualmente possuem significativas percentagens mássicas de asfaleno. Aguiar e Mansur (2015) estudaram a interação entre asfaltenos e resinas por microcalorimetria e espectroscopia de ultravioleta-visível. Os resultados apontaram que tanto a interação com resinas quanto o parâmetro de solubilidade do meio podem influenciar criticamente na estabilização dos asfaltenos.

Recentemente, Santos *et al.*, (2017a) investigaram o pressuposto da existência de um parâmetro de solubilidade crítico no qual os asfaltenos floculam. O estudo foi focado somente em amostras brasileiras. Os autores testaram três diferentes petróleos, os quais foram diluídos separadamente em diferentes solventes, ou misturas de solventes, para obter parâmetros de solubilidade variando de  $15,2 \text{ MPa}^{1/2}$  (n-heptano puro) a  $18,2 \text{ MPa}^{1/2}$  (tolueno puro). Como resultado, foi observado que  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$  é um valor adequado para ser adotado como referência à condição crítica de floculação de asfaltenos em petróleos brasileiros. O mesmo valor ( $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ) também foi relatado pelos autores às misturas sintéticas asfaleno + solvente não polar que foram tituladas com n-heptano. Esse artigo foi o primeiro publicado em decorrência da pesquisa realizada no desenvolvimento desta tese de doutorado.

Pesquisadores ao redor do mundo também vêm correlacionando a estabilidade dos petróleos e o comportamento de fases do asfaleno em função do parâmetro de solubilidade do petróleo. Por exemplo, utilizando o parâmetro de solubilidade, Shui *et al.*, (1998) estudaram a previsão de separação dos asfaltenos do “corpo” do petróleo no processo de desasfaltação. Wiehe e Kennedy (2000) modelaram o limite de compatibilidade entre petróleos e Yue *et al.*, (2004) a separação de fases que conduzem à formação de coque. Akbarzadeh *et al.*, (2005) utilizaram a teoria da solução regular na modelagem da floculação dos asfaltenos em petróleos pesados e betumes diluídos em n-alcanos. Sabbagh *et al.*, (2006), utilizando a equação de Peng-Robinson e Sabeti *et al.*, (2015) a PC-SAFT, desenvolveram trabalhos semelhantes ao de Akbarzadeh *et al.*, (2005). Chandio *et al.*, (2015) investigaram o efeito da

temperatura na estabilidade dos asfaltenos. Os resultados dos testes foram interpretados em termos do parâmetro de Heithaus e do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Ilyin *et al.*, (2016), estudaram a redução da viscosidade de petróleos pesados por meio da remoção de frações específicas do petróleo. A base metodológica do estudo foi a floculação de frações de asfalto a partir do petróleo utilizando uma série de solventes que são semelhantes do ponto de vista físico-químico, mas discrimináveis pelos seus parâmetros de solubilidade. Como resultado, foi reportado que a redução da viscosidade foi proporcional à quantidade de asfalto removido do petróleo, e que a quantidade de asfalto removido é inversamente proporcional ao valor do parâmetro de solubilidade do floculante utilizado. Fávero *et al.*, (2016) estudou a cinética de agregação de asfaltenos em misturas do tipo petróleo + solvente por meio de medições do tempo de detecção dos agregados utilizando microscopia óptica em função da concentração do solvente. Os autores apresentaram um modelo de agregação que leva em consideração a eficiência de colisão e a diferença dos parâmetros de solubilidade da solução e dos asfaltenos.

Contudo, apesar da larga utilização do parâmetro de solubilidade como uma propriedade de referência em várias aplicações, não é possível mensurar diretamente e com precisão o parâmetro de solubilidade de petróleos, assim, a literatura apresenta vários estudos que indicam alternativas para a obtenção desta propriedade. Por isso, nas Seções 2.3.3 a 2.3.6 serão mostrados alguns dos principais modelos e estudos desenvolvidos com o foco em estimar o parâmetro de solubilidade de petróleos. Em geral, estes trabalhos tentam correlacionar propriedades mensuráveis diretamente ou através de funções termodinâmicas que possam ser calculadas a partir destas propriedades. Neste sentido, equações de estado também já foram extensivamente utilizadas e também são abordadas.

### 2.3.3. Modelos empíricos para o cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleos

Modelos aplicáveis ao petróleo preferencialmente não devem utilizar como dados de entrada a estrutura química ou dados associados à vaporização das amostras, uma vez que esta demanda é inconveniente quando se trabalha com frações pesadas. Todavia, são convenientes modelos que empreguem apenas propriedades físico-químicas de sistemas monofásicos que sejam passíveis de obtenção para petróleos ou suas frações. Entretanto, o parâmetro de solubilidade pode também ser obtido a partir dos dados fornecidos pelas curvas de destilação,

assim, a utilização dessas curvas por vezes é conveniente, uma vez que esta é uma informação geralmente disponível. Desta forma, a partir dos dados de destilação, os modelos podem se basear diretamente na proposta apresentada por Hildebrand, Equação 2.18. A seguir, estão listados modelos selecionados da literatura que foram desenvolvidos ou já aplicados para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos e/ou de frações de petróleo.

Wang e Buckley (2001) propuseram um método simples para estimar o parâmetro de solubilidade de misturas de hidrocarbonetos, fazendo uso de uma relação linear entre o parâmetro de solubilidade e o índice de refração. É usada uma função conhecida como fator de Huang, termo entre parênteses na Equação 2.24, que é uma função simples do índice de refração, mas que também pode ser obtido a partir da temperatura de ebulição, massa molar e densidade (Riazi, 2005).

$$\delta = 52,042 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + 2,904 \quad (2.24)$$

em que,  $n$  é o índice de refração e  $\delta$  é dado em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

O modelo desenvolvido por Vargas e Chapman (2010) pode ser aplicado para estimar o parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos líquidos ou fluidos de petróleo como uma função das suas densidades a  $20^\circ\text{C}$ .

$$\delta = 2,904 + 26,302 \cdot d_{20} - 20,5618 \cdot d_{20}^2 + 12,0425 \cdot d_{20}^3 \quad (2.25)$$

em que,  $d_{20}$  é densidade a  $20^\circ\text{C}$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $\delta$  é dado em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

Correra *et al.*, (2005) propuseram uma relação entre o parâmetro de solubilidade, o  $^\circ\text{API}$  e a temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) de acordo com a Equação 2.26.  $\delta$  é dado em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

$$\delta = 6,994 - 0,041 \cdot T - 2,29 \cdot 10^{-5} T^2 + \frac{141,5}{^\circ\text{API} + 131,5} (12,657 + 0,034 \cdot T + 1,86 \cdot 10^{-5} T^2) \quad (2.26)$$

Wang *et al.*, (2009) propuseram um modelo para prever o parâmetro de solubilidade de frações  $\text{C}_{7+}$  em função da massa molar ( $M$ ).  $\delta$  é dado em  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

$$\delta = 6,743 + 0,938 \ln(M) - 0,0395 \ln(M)^2 - \frac{13,095}{\ln(M)} \quad (2.27)$$

Uma correlação do parâmetro de solubilidade foi desenvolvida por Yang *et al.*, (1999), a qual é capaz de prover o valor do parâmetro de solubilidade com boa precisão para várias substâncias puras típicas de uma fração  $C_{7+}$  de acordo com a Equação 2.28.

$$\delta = 0,500765T_b^{0,982382} \left( \frac{d_{20}}{M} \right)^{0,482472} \quad (2.28)$$

em que  $T_b$  é a temperatura de ebulição em Kelvin.  $\delta$  é dado em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

Pedersen *et al.*, (1989) propuseram um modelo para prever o parâmetro de solubilidade de parafinas como função linear do logaritmo natural de suas respectivas massas molares de acordo com a Equação 2.29.  $\delta$  é dado em  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

$$\delta = 5,30789 + 0,4864 \ln(M) \quad (2.29)$$

A partir de um modelo para a viscosidade de líquidos baseado na teoria de Eyring (Salinas *et al.*, 2003), que descreve a taxa de variância de uma reação química com a temperatura, Corraera *et al.*, (2005) propôs que a energia de ativação para o escoamento viscoso correlaciona-se com a energia de coesão associada ao parâmetro de solubilidade de acordo com a Equação 2.30.

$$\delta = \left[ 128,67 \ln \left[ \ln \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right) \right] + 34,894 \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

em que  $(\mu/\mu_0)$  é uma função da viscosidade cinemática dada em *stokes* ( $St$ ) a 25 °C e  $\delta$  é dado em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

Koehnen e Smolders (1975) desenvolveram uma relação entre parâmetro de solubilidade e índice de refração a partir de dados disponíveis para substâncias puras, incluindo substâncias polares e apolares.  $\delta$  é dado em  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

$$\delta = 9,55n - 5,55 \quad (2.31)$$

Watson (1943), a partir de uma modificação do teorema dos estados correspondentes, propôs um método para a previsão da entalpia de vaporização expressando sua relação com a

temperatura reduzida, desde que a entalpia de vaporização a qualquer outra temperatura já seja conhecida. Desta forma, a entalpia de vaporização dos petróleos pode ser estimada em duas etapas; (i) primeiro, na temperatura normal de ebulição ( $\Delta_{vap}^{T_b}h$ ) e (ii) depois “corrigidas” para a temperatura desejada com a equação de Watson, como segue:

$$\Delta_{vap}h = \Delta h_{vap}^{T_b} \cdot eW \quad (2.32)$$

em que  $eW = [(1 - T_r)/(1 - T_{br})]^{0.38}$ ,  $T_r$  é a temperatura reduzida e  $T_{br}$  é a temperatura de ebulição reduzida.

Desta forma, os modelos apresentados pelas Equações 2.33 a 2.36 são baseados na proposta de parâmetro de solubilidade apresentada por Hildebrand mostrada na Equação 2.18. Nessas equações, estão contidos alguns modelos preditivos para a entalpia de vaporização na temperatura normal de ebulição, ou seja, que não requerem coeficientes ajustáveis específicos para cada petróleo ou seus cortes. Assim, baseiam-se no conhecimento de algumas propriedades do equilíbrio líquido-vapor, tais como temperatura de ebulição, temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ), além do volume molar.

A regra mais simples para calcular  $\Delta_{vap}^{T_b}h$  é a regra de Trouton, a qual assume que a entropia de vaporização ( $\Delta_{vap}S$ ) na temperatura de ebulição é aproximadamente 10,5 vezes a constante dos gases ( $\approx 87,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ ). A regra de Trouton está incluída na Equação 2.33.

$$\delta = \left( \frac{87,5T_b \cdot eW - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (2.33)$$

em que  $\Delta_{vap}h = 87,5T_b \cdot eW$  e  $\delta$  é dado em  $\text{Pa}^{1/2}$ .

Levine (2009) aponta que a regra de Trouton falha para substância com alto grau de polaridade e para líquidos que possuem temperaturas de ebulição abaixo de 0 °C ou acima de 750 °C. O autor propõe que a precisão da regra de Trouton pode ser substancialmente melhorada considerando-se a entropia de vaporização como uma função de  $T_b$ . Esta modificação é introduzida na Equação 2.34.

$$\delta = \left( \frac{RT_b(4,5 + \ln T_b) \cdot eW - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

em que  $\Delta_{vap}h = RT_b(4,5 + \ln T_b) \cdot eW$  e  $\delta$  é dado em  $\text{Pa}^{1/2}$ .

Uma das relações mais usuais para predição da  $\Delta_{vap}^{Tb}h$  foi proposta por Riedel *et al.*, (1954) (apud Riazi, 2005) de acordo com a Equação 2.35.

$$\delta = \left( \frac{1,093RT_cT_{br}[(\ln P_c - 1,013)/(0,93 - T_{br})] \cdot We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

em que  $\Delta_{vap}h = 1,093RT_cT_{br}[(\ln P_c - 1,013)/(0,93 - T_{br})] \cdot eW$ ,  $P_c$  deve ser dado em bar e  $\delta$  é dado em  $\text{Pa}^{1/2}$ .

Chen (1965) também desenvolveu uma correlação para o cálculo da  $\Delta_{vap}^{Tb}h$  em termos de  $P_c$  (bar) e  $T_c$  (K). A correlação de Chen está incluída na Equação 2.36.

$$\delta = \left( \frac{RT_cT_{br}[(3,978T_{br} - 3,958 + 1,555 \ln P_c)/(1,07 - T_{br})] \cdot We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

em que  $\Delta_{vap}h = RT_cT_{br}[(3,978T_{br} - 3,958 + 1,555 \ln P_c)/(1,07 - T_{br})] \cdot eW$  e  $\delta$  é dado em  $\text{Pa}^{1/2}$ .

Riazi (2005) estimou a entalpia de vaporização para as frações de petróleo usando as propostas de Riedel e de Chen. Os resultados mostraram desvios em torno de 3 % quando comparados com valores obtidos experimentalmente para cortes leves e intermediários.

#### 2.3.4. Modelos para cálculo do parâmetro de solubilidade baseados em equações de estado

A utilização de equações de estado para o cálculo do parâmetro de solubilidade é um método recorrente reportado pela literatura. Por exemplo, Monteagudo *et al.*, (2001) desenvolveram um modelo termodinâmico que contabilizava efeitos de polidispersidade para prever a floculação dos asfaltenos em condições de poço no qual a estimativa do volume molar das espécies foi corrigida pelo método de translação de volume proposto por Peneloux

e Rauzy (1982). Verdier e Andersen (2005) calcularam o parâmetro de solubilidade do heptano a partir das equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) contra a variação de pressão. Os desvios absolutos médios entre os resultados calculados e experimentais foram de  $0,38 \text{ MPa}^{1/2}$  com SRK e  $0,06 \text{ MPa}^{1/2}$  com PR. No entanto, em outro trabalho, Verdier *et al.*, (2005) observou largos desvios para petróleos aplicando a mesma metodologia. Os desvios absolutos foram  $6,5 \text{ MPa}^{1/2}$  com SRK e  $4,9 \text{ MPa}^{1/2}$  com PR, comparando-se com o parâmetro de solubilidade dos petróleos calculados via pressão interna.

Pazuki *et al.*, (2007) propuseram uma equação de estado cúbica com uma modificação no termo repulsivo baseado na teoria da perturbação. O volume da fase vapor, a densidade do líquido, a entalpia e a entropia de vaporização de 20 substâncias puras foram calculadas por esta nova EEC e, a partir destes resultados, o parâmetro de solubilidade das substâncias foi obtido. Os desvios absolutos médios para a pressão de saturação, densidade do líquido e do volume da fase vapor calculados pelo modelo proposto foram 0,64; 2,69 e 2,39 %, respectivamente. A partir daí, um modelo preditivo foi desenvolvido para calcular o parâmetro de solubilidade de petróleos e misturas de petróleo + hidrocarbonetos. Esta equação também foi utilizada para cálculos de equilíbrio líquido-vapor juntamente com uma equação do tipo Flory-Huggins para contabilizar a quantidade de asfalto floculado em diferentes proporções da mistura petróleo + solvente, sendo as propriedades da fase líquida (volume molar e parâmetro de solubilidade) corrigidas a partir da EEC proposta.

Nikookar *et al.*, (2008b) analisaram amostras de petróleo com base no método SARA (percentagem mássica de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). As densidades destas frações foram medidas experimentalmente e depois correlacionadas a partir das equações de PR, SRK e por uma EEC proposta pelos autores ajustada a partir de dados de hidrocarbonetos, esta última rendeu os menores desvios a partir dos dados experimentais. Desta forma, foi considerada a mais apropriada para estimar o parâmetro de solubilidade dos fluidos de petróleo a partir de uma aproximação via pressão interna.

Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) estimaram o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de mais de 250 substâncias a partir de uma equação de estado modificada de três parâmetros (mER), originalmente proposta por Esmailzadeh e Roshanfekar (ER) (2006). Os resultados foram comparados aos obtidos a partir das equações PR, SRK, Patel-Teja (PT) e Schmidt-Wenzel (SW), sendo os desvios absolutos médios iguais a 7,45; 8,55; 10,79; 11,13; 8,85; e 10,19 % para mER, ER, PR, SRK, PT e SW, respectivamente. Segundo os autores o ganho de precisão da equação proposta (mER) em comparação com as demais pode ser melhor observado para as substâncias com maior grau de aromaticidade, polaridade e massas

molares mais elevadas. Por exemplo, para o eicosano, os desvios do parâmetro de solubilidade estimado via equação de estado em relação aos obtidos com os dados de vaporização (Eq. 2.18) foram 5,54; 6,83; 7,0; 7,98; 6,0 e 7,03 utilizando as equações mER, ER, PR, SRK, PT e SW, respectivamente. No entanto, todas as equações apresentaram largos desvios para ésteres, éteres e ácidos carboxílicos.

Atualmente, equações de estado mais sofisticadas baseadas em teorias de associação, como, por exemplo, equações do tipo SAFT e CPA têm sido extensivamente utilizadas.

Leekumjorn e Krejbjerg (2013) investigaram se o modelo PC-SAFT poderia fornecer uma alternativa em áreas ainda problemáticas para as EEC, como por exemplo, prever adequadamente compressibilidade, sem perder desempenho na descrição do equilíbrio de fases. Como resultado, o modelo PC-SAFT foi superior em comparação com as equações de SRK e PR para a previsão da compressibilidade tanto da fase gás quanto da fase óleo, mesmo quando aplicada a correção proposta por Peneloux e Rauzy (1982) nas EEC. Em outras palavras, a PC-SAFT pôde manter uma boa descrição do equilíbrio de fases, enquanto prevê adequadamente o parâmetro de solubilidade via pressão interna.

Zeng *et al.*, (2008) investigaram o desempenho dos modelos PC-SAFT e CPA para calcular o parâmetro de solubilidade de n-alcenos ( $C_3$  a  $C_{12}$ ) e alcoóis ( $C_1$  a  $C_5$ ). Os desvios absolutos médios para os n-alcenos foram 2,27; 2,25 e 3,17 %, utilizando as equações de PR, CPA, e PC-SAFT, respectivamente. Apesar de desvios próximos, a equação de PR foi a única equação que não reproduziu o esperado crescimento monotônico do parâmetro de solubilidade com o aumento do número de carbonos em n-alcenos. Já para os alcoóis, os desvios foram 1,79 e 3,98 % utilizando PC-SAFT e CPA, respectivamente. Entretanto, os autores reportaram que o modelo CPA obteve melhor desempenho em descrever a contribuição associativa para o valor do parâmetro de solubilidade total, uma vez que ambas as equações contam com termos explícitos para contabilizar tal contribuição.

Shahamat e Rey (2013) caracterizaram a dependência da solubilidade do polietileno em hexano com a temperatura em altas pressões por meio de simulação molecular. Nesse trabalho, o modelo PC-SAFT também foi utilizado para calcular o parâmetro de solubilidade das substâncias envolvidas. Já Punnapala e Vargas (2013) apresentaram um método de caracterização de estabilidade dos asfaltenos utilizando PC-SAFT. Uma das premissas adotadas foi que a equação deveria prever um valor típico de parâmetro de solubilidade dos asfaltenos já reportado pela literatura. A partir desta estratégia, o modelo obteve maior capacidade de correlacionar dados experimentais de floculação, e também reduziu o número de parâmetros estimáveis necessários na modelagem. Chen *et al.*, (2012) verificaram a

capacidade do modelo PC-SAFT em representar a solubilidade do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em líquidos iônicos. Os parâmetros característicos dos fluidos puros foram obtidos a partir de dados experimentais de densidade de líquidos e do parâmetro de solubilidade à pressão normal e testados contra densidades sobre altas pressões. Os autores demonstraram que o modelo PC-SAFT ajustado a partir de dados de parâmetro de solubilidade foi capaz de capturar adequadamente o comportamento de fases das misturas.

Embora os modelos do tipo SAFT e CPA possam ser considerados avanços em relação às equações de estado cúbicas, sua aplicação em petróleo, principalmente para frações pesadas, ainda não está completamente estabelecidas. Por exemplo, alguns trabalhos utilizando modelos do tipo SAFT assumem que os asfaltenos encontram-se naturalmente associados, mesmo em solventes compatíveis, formando uma espécie de pré-agregado. Com isto, interações de ligações de hidrogênio podem ser desprezadas, e interações adicionais do tipo asfalteno - asfalteno seriam somente via interações do tipo van der Waals. Assim, o termo que contabiliza as interações associativas poderia ser negligenciado, o que torna o modelo mais simples (Vargas *et al.*, 2009; Punnapala; Vargas, 2013). Por outro lado, outros trabalhos contabilizam o termo associativo (Gonzalez *al.* 2004; Sedghi; Goual, 2014). Já o modelo CPA é uma equação de estado composta de uma EEC (PR ou SRK) mais um termo associativo.

Se por um lado existe uma clara tendência de melhora do desempenho das equações de estado em função de premissas teóricas mais elaboradas, por outro lado, um aumento significativo da complexidade desses modelos geralmente acompanham “suas conquistas”. Desta forma, além da literatura vir demonstrando que ainda existem métodos a serem explorados que potencialmente resultem em melhoras no desempenho das equações cúbicas (ver Seção 2.4.2.2.2), as equações de estado cúbicas são extremamente úteis, especialmente no processamento de hidrocarbonetos. Além disso, são amplamente utilizadas em simuladores de processo e podem ser resolvidas analiticamente sem qualquer ambiguidade. Por esses motivos, esta tese explora algumas estratégias para a parametrização de equações de estado cúbicas com o foco na previsão do parâmetro de solubilidade dos petróleos.

### 2.3.5. Parâmetro de solubilidade a partir da pressão interna

Das relações fundamentais da termodinâmica pode-se obter a seguinte equação:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial v_m}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial v_m}\right)_T \quad (2.37)$$

como  $(\partial S/\partial v_m)_T = (\partial P/\partial T)_{vm}$ , tem-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{vm} - P \equiv \pi \quad (2.38)$$

A variação isotérmica da energia interna com o volume é chamada de pressão interna e é representada pelo símbolo  $\pi$ .

Hildebrand e Wood (1933) consideraram que a energia potencial entre moléculas ( $E$ ) (equivalente à energia coesiva,  $c$ ) é uma função apenas da distância entre elas. Dessa forma, consideram que:

$$E = -\frac{a}{v_m^n} \quad (2.39)$$

em que  $a$  é a constante crítica da equação de van der Waals e  $n$  um valor próximo da unidade. Daí segue-se que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial v_m}\right)_T = \frac{na}{v_m^{n+1}} = n \frac{\Delta_{vap}U}{v_m^n} \quad (2.40)$$

Dessa forma, definindo-se o parâmetro de van der Waals  $a$  como  $v_m \Delta_{vap}U$  (assim como na Eq. 2.17), a razão entre  $(\partial E/\partial v_m)_T$  e  $\Delta_{vap}U/v_m^n$  é uma medida da constante  $n$ . Para um líquido de van der Waals  $n = 1$  (ver Seção 2.3.5.1). Embora  $n$  seja uma constante dependente da natureza do líquido e a equação de van der Waals seja uma pobre aproximação para líquidos, valores já reportados para  $n$  são próximos da unidade (Allen *et al.*, 1960; Amoros *et*

*al.*, 1984). Assim, a partir das Equações 2.38 a 2.40, uma alternativa apontada pela literatura para estimar a energia coesiva  $c$  e, portanto, o parâmetro de solubilidade, para líquidos dispersivos é a pressão interna (Goharshadi; Hesabi, 2004; Verdier *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2011; Dey *et al.*, 2014).

Alguns estudos vêm demonstrando que a pressão interna também é uma estimativa adequada do parâmetro de solubilidade relacionado às forças dispersivas, mesmo quando fortes interações polares e/ou associativas estão presentes, bem como quando alto grau de assimetria molecular em misturas é observado. Por exemplo, Bagley *et al.*, (1971) subdividiu o parâmetro de solubilidade em duas partes: uma parte corresponde às interações físicas ou não-químicas como se segue:

$$\delta_{\text{não químico}} = (\pi)^{1/2} \quad (2.41)$$

e o outro é um parâmetro residual decorrente dos efeitos “químicos”, ou não dispersivos:

$$\delta_{\text{químico}} = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}}\mu - \pi v_m}{v_m} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

Recentemente, Basu *et al.*, (2013) interpretaram as interações entre alcoóis de cadeia longa e o extrator tributil-fosfato em combustível nuclear em termos de pressão interna e dos volumes molares parciais utilizando dados de densidade e velocidade do som das misturas para calculá-los. Dey *et al.*, (2014) calcularam o parâmetro de solubilidade, a pressão interna e a energia de vaporização e suas correspondentes propriedades em excesso de misturas ternárias, formadas por substâncias de diferentes polaridades, a partir da velocidade do som e da densidade da mistura líquida para prever a extensão e a natureza das interações intermoleculares. Dickmann *et al.*, (2015) estimaram o parâmetro de solubilidade dispersivo de líquidos iônicos e suas misturas com etanol a partir da pressão interna. Como resultado, ambos os trabalhos renderam uma boa alternativa para obtenção de dados acerca das interações intermoleculares via dados de energia coesiva.

Paredes *et al.*, (2012a,b), no início das tratativas de explorar a correlação entre a pressão interna e o parâmetro de solubilidade para petróleos, calcularam volume molar, os coeficientes de compressibilidade isentrópico ( $k_S$ ) e isotérmico ( $k_T$ ), o coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) e a pressão interna ( $\pi$ ) das misturas binárias tetralina (1,2,3,4- tetrahidronaftaleno)

+ decano e tetralina + dodecano, a partir das relações existentes entre estas funções termodinâmicas e os dados de densidade, velocidade do som ( $u$ ) e capacidade calorífica a pressão constante ( $C_P$ ), sob uma ampla faixa de composição e em temperaturas que variaram entre 20 a 50 °C, como apresentado nas Equações 2.43 a 2.47.

$$v_m = M/\rho \quad (2.43)$$

$$k_s = 1/u^2 \rho \quad (2.44)$$

$$\beta = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (2.45)$$

$$k_T = k_s + \beta^2 T / \rho C_P \quad (2.46)$$

$$\pi = T(\partial P / \partial T)_{vm} - P \equiv T(\beta / k_T) - P \quad (2.47)$$

Os desvios reportados pelos autores entre os valores obtidos com a raiz quadrada da Equação 2.47 e o parâmetro de solubilidade calculado com os dados de vaporização foram de até 1 MPa<sup>1/2</sup>. A raiz quadrada da pressão interna também foi avaliada contra a fração volumétrica da tetralina na mistura. Observou-se, independentemente da temperatura, dependência aproximadamente linear da pressão interna com a composição, indicando que esta propriedade pode ser considerada aditiva em volume para as misturas avaliadas.

Curiosamente, a bem conhecida correlação entre  $\sqrt{\pi}$  e  $\delta$  não é explorada pela indústria de petróleo, pois, até onde se conseguiu averiguar, os únicos trabalhos desenvolvidos com essa finalidade foram de autoria de Verdier *et al.*, (2005) e Verdier e Andersen (2005) os quais estimaram o parâmetro de solubilidade de petróleos ( $\delta_{\text{óleo}}$ ) a 30 °C em pressões de até 300 bar usando a pressão interna como aproximação, de acordo com último termo da Equação 2.47. O coeficiente de expansão térmica e o de compressibilidade isotérmica foram calculados a partir de medições microcalorimétricas e medições de densidade corrigidas com uma equação do tipo Tait, respectivamente. Segundo os autores os resultados foram satisfatórios em toda faixa analisada. Eles também compararam os valores para  $\delta_{\text{óleo}}$  previstos à pressão atmosférica com outra aproximação a qual é baseada em

medições do índice de refração dos petróleos obtendo desvio médio absoluto de cerca de 1 MPa<sup>1/2</sup>. Porém, ainda segundo os autores, as correlações usadas com o índice de refração não permitem extrapolações seguras em condições de altas pressões.

Contudo, comparando-se as abordagens propostas por Paredes *et al.*, (2012a,b) e Verdier *et al.*, (2005), percebe-se que a primeira é mais aplicável s processos industriais, possuindo grande potencial e flexibilidade para utilização em controle avançado dos mesmos, pois utiliza somente dados de sistemas monofásicos passíveis de medição direta. Além disso, outros estudos já demonstraram que medições de velocidade do som em petróleos já é uma técnica bem estabelecida (Lagourette; Daridon, 1999; Lagourette *et al.*, 1999; Dashti; Riazi 2014).

A partir dos dados reportados por Sun *et al.*, (1987) e Moore (1959), observa-se que a diferença entre  $\sqrt{\pi}$  e  $\delta$  em fluidos dispersivos pode ser evidenciada quando a pressão é levada em consideração. A Figura 4, obtida a partir dos dados de Sun (1987), mostra o parâmetro de solubilidade do benzeno a 30 °C calculado de duas formas: (i) utilizando a Equação 2.48, que é obtida derivando-se a Equação 2.18 com relação a  $P$  e aproximando  $\Delta_{vap}U \approx U^R$ , em que  $U^R$  é a energia interna residual e (ii) a partir da pressão interna, utilizando a Equação 2.47, calculando os coeficientes de expansão térmica e o de compressibilidade isotérmica a partir de dados experimentais de velocidade do som e densidade, considerando-se  $n = 0,97$ .

$$\left( \frac{\partial \delta^2}{\partial P} \right)_T = k_T (\delta^2 - P) + T\beta \quad (2.48)$$

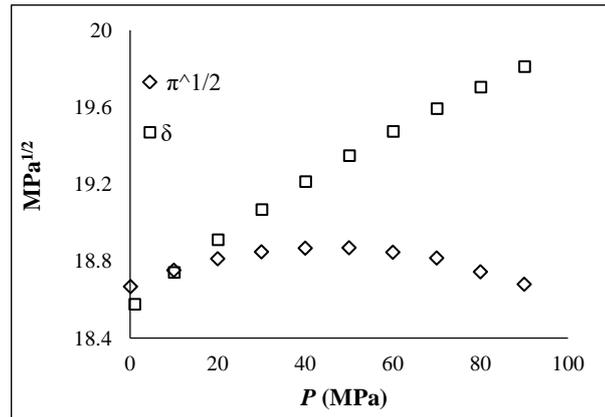
A partir da Figura 4, percebe-se que essas duas propriedades possuem valores aproximadamente idênticos na faixa de pressão entre 0,1 - 20 MPa, quando começam a divergir. Com efeito, como apontado por Barton (1975), para a pressão interna, as forças resultantes em condições de baixa pressão são atrativas, mas à medida que a pressão aumenta as forças repulsivas tornam-se preponderantes. Outro dado que reforça os resultados encontrados na Figura 4 estão reportados na Tabela 3, que ilustra o efeito da variação da pressão sobre a pressão interna para éter dietílico a 25 °C (Moore, 1959). Para aumentos na pressão até cerca de 200 MPa, a pressão interna aumenta apenas ligeiramente e depois diminui lentamente, mas em pressões acima de 500 MPa começa a decrescer rapidamente e tende para grandes valores negativos quando o líquido encontra-se altamente comprimido.

Tabela 3 - Pressão interna do éter dietílico a 25 °C como uma função da pressão.

Pressão (MPa)	20	79	197	523	717	908	1095
Pressão interna (MPa)	275	280	250	199	4	-157	-432

Fonte: Moore (1959).

Figura 4 - Parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna para o benzeno a 303,15 K como uma função da variação da pressão.



Fonte: O autor, 2017; Sun, 1987.

No entanto, admitindo que os resultados apresentados na Figura 4 sejam uma boa perspectiva da relação entre estas duas propriedades para petróleos, ela seria válida para a maioria das operações convencionais de refino. Também vale ressaltar que, para os fluidos nos quais as ligações de hidrogênio são relevantes e/ou possuem fortes interações polares, a correlação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna também é fortemente influenciada por esses efeitos.

#### 2.3.5.1. Parâmetro de solubilidade x pressão interna: rota termodinâmica via equação de estado cúbica

A relação entre a energia coesiva e a pressão interna já foi discutida em detalhes em vários estudos (Barton, 1975; 1991). No entanto, esta relação também pode ser demonstrada a partir de relações termodinâmicas fundamentais que ligam pressão, volume molar e temperatura. Por exemplo, explicitando uma equação de estado cúbica como uma relação

entre o fator de compressibilidade ( $Z$ ) com a temperatura e o volume molar, é possível obter a seguinte expressão geral, uma vez que a equação seja do tipo van der Waals:

$$Z = f_R(v_m) - f_A(T, v_m) = f_R(v_m) - f_A^T(T) f_A^{vm}(v_m) \quad (2.49)$$

em que  $f_R$  descreve a contribuição para  $Z$  devido às interações intermoleculares repulsivas e  $f_A$  descreve a contribuição devido às interações intermoleculares atrativas, sendo este último termo dependente da equação utilizada. Manipulando-se algebricamente e derivando-se a Equação 2.49 em relação à temperatura, podem-se generalizar algumas propriedades residuais em termos do volume molar, como por exemplo, a energia interna residual conforme a Equação 2.50.

$$\frac{-U^R}{v_m} \equiv \frac{RT^2}{v_m} \int_{v_m}^{\infty} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{v_m} \frac{dv_m}{v_m} = -RT^2 \frac{df_A^T(T)}{dT} \frac{1}{v_m} \int_{v_m}^{\infty} f_A^V(V) \frac{dv_m}{v_m} \equiv \delta^2 \quad (2.50)$$

De acordo com a Equação 2.47, a pressão interna também pode ser calculada a partir de equações de estado. Assim, resolvendo a derivada da pressão com relação à temperatura a volume constante, observa-se que o termo repulsivo da equação de estado sempre será cancelado independentemente da equação utilizada, desde que a mesma seja do tipo van der Waals. Com isso, a pressão interna pode ser aproximadamente representada somente pelo termo atrativo. Novamente generalizando:

$$\pi = \frac{RT^2}{v_m} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{v_m} = -RT^2 \frac{df_A^T(T)}{dT} \frac{f_A^{vm}(v_m)}{v_m} \quad (2.51)$$

Assim, em concordância as observações feitas por Barton (1975), que afirmou que em condições de baixas pressões e temperaturas relativamente elevadas, a pressão interna pode ser obtida levando-se em consideração somente as interações atrativas, e, se isto for assumido, a parte atrativa da pressão interna é aproximadamente equivalente à variação da energia interna na vaporização de um líquido saturado considerando-se baixas pressões.

Dessa forma, a discussão apresentada entre as Equações 2.49 e 2.51 torna-se importante, pois evidencia a existência de uma relação termodinâmica formal entre estas duas propriedades, fornecendo a base teórica para obter-se o parâmetro de solubilidade de

Hildebrand por esta aproximação ao invés de dados de entalpia de vaporização. O valor da razão  $\delta/\sqrt{\pi}$  depende apenas da razão entre a integral na Equação 2.50 e a própria função  $f_A^{vm}(v_m)$ . Em adição, a partir da análise dos dados disponíveis no DIPPR para cerca de 100 substâncias apolares ou moderadamente polares (hidrocarbonetos, éteres e ésteres) é possível constatar que o valor da razão  $\delta/\sqrt{\pi}$  é aproximadamente constante e próxima à unidade. Dessa forma, essa pode ser considerada uma forma alternativa de obtenção da constante  $n$  que surge dentro do contexto da teoria das soluções regulares correlacionando a pressão interna e o parâmetro de solubilidade (Eq. 2.40). No caso específico da equação de van der Waals os dois termos são idênticos e a razão é igual à unidade. No entanto, o uso de outras equações pode trazer outro formalismo termodinâmico para correlacionar  $\pi$  e  $\delta$ .

### 2.3.6. Obtenção do parâmetro de solubilidade via dados de floculação de asfalto: “o parâmetro de solubilidade de petróleos brasileiros”

No Brasil, atualmente, o principal modelo utilizado para a estimação do parâmetro de solubilidade de petróleos é um método experimental baseado na obtenção da razão floculante/petróleo no ponto de início da floculação de asfalto ( $IF$ , Eq. 2.52), que é definido como o volume mínimo de um floculante que deve ser adicionado ao petróleo ou derivado avaliado a fim de provocar o aparecimento dos primeiros flóculos (pequenos agregados de asfalto suspensos ou floculados a partir da fase líquida) em ensaios de titulação. Os primeiros flóculos de asfalto podem ser detectados por um microscópio óptico (Moura *et al.*, 2010) ou identificáveis pela dispersão da luz (Oh; Deo, 2002). Para aplicar este método, devem ser feitas duas suposições: (i) na composição de detecção do  $IF$ , o parâmetro de solubilidade da mistura ( $\delta_M$ ) é igual a um valor crítico independentemente das características químicas do petróleo e do floculante (desde que dispersivo) e, (ii) que o parâmetro de solubilidade é uma propriedade aditiva em volume.

$$IF = V_f / M_{\text{óleo}} \quad (2.52)$$

em que  $V_f$  e  $M_{\text{óleo}}$  são o volume do floculante e a massa de petróleo na condição em que o  $IF$  é identificável, respectivamente.

Para uma mistura pseudobinária petróleo + floculante, o parâmetro de solubilidade do petróleo é calculado a partir do seu próprio dado experimental de floculação de asfalto, desde que o parâmetro de solubilidade do floculante ( $\delta_f$ ) seja previamente conhecido. Na condição de  $IF$ ,  $\delta_M$  é chamado de parâmetro de floculação ( $\delta_{floc}$ ) e a relação a seguir é considerada válida:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_{\acute{o}leo} \quad (2.53)$$

em que,  $\delta_{\acute{o}leo}$  e  $\varphi_f$  são o parâmetro de solubilidade do petróleo e a fração volumétrica do floculante, respectivamente.

A adição de um petróleo de referência (cujo parâmetro de solubilidade já deve ser conhecido, e apresenta uma floculação de asfalto não ambígua) é necessária se a detecção do  $IF$  com apenas a adição de floculante não for possível. Assim, a mistura de petróleos é titulada até a ocorrência do  $IF$ . Este processo assegura a floculação do asfalto na mistura. Neste caso, a Equação 2.53 é modificada como se segue:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + \varphi_{\acute{o}leo} \delta_{\acute{o}leo} + \varphi_{ref} \delta_{ref} \quad (2.54)$$

A correlação entre  $\delta_{\acute{o}leo}$  e o valor do  $IF$  está implícita nas Equações 2.53 e 2.54, e pode ser facilmente visualizada, por exemplo, a partir da Equação 2.53 utilizando-se a fração volumétrica do floculante no  $IF$ :

$$\varphi_f = \frac{V_f}{V_f + V_{\acute{o}leo}} \equiv \frac{IF}{IF + \rho_{\acute{o}leo}^{-1}} \quad (2.55)$$

substituindo na Equação 2.53 e rearranjando:

$$\delta_{\acute{o}leo} = \left( \delta_{floc} - \frac{IF}{IF + \rho_{\acute{o}leo}^{-1}} \delta_f \right) \left/ \left( 1 - \frac{IF}{IF + \rho_{\acute{o}leo}^{-1}} \right) \right. \quad (2.56)$$

Desta forma, pode-se observar que a existência de um parâmetro de solubilidade crítico e universal ( $\delta_{floc}$ ) no qual  $IF$  ocorre pode ser considerada a principal premissa adotada por este método experimental. No entanto, como existem evidências experimentais tanto para

suportar como para rejeitar esta premissa, tanto sua existência quanto o seu valor (se admitida sua existência) ainda é tema de debate na literatura.

Por exemplo, de acordo com o relatado por Wiehe e Kennedy (2000),  $\delta_{floc}$  encontra-se entre o parâmetro de solubilidade do metil-ciclohexano e o do ciclohexano, isto é, entre 15,9 e 16,8 MPa<sup>1/2</sup>, independentemente do petróleo ser misturado com um flocculante não complexante ou outro petróleo. Os autores definiram este intervalo misturando 0,1 g de petróleo do tipo *Soudie* em 25 mL de solventes e identificaram o parâmetro de solubilidade máximo que não solubilizou o asfalteno, bem como o parâmetro de solubilidade mínimo que solubilizou todo o petróleo. Andersen (1999) relatou  $\delta_{floc}$  de 15,6 a 16,8 MPa<sup>1/2</sup> para petróleos de várias origens, por titulação do petróleo com não solvente, e concluiu que esta propriedade é independente da diluição do asfalteno no petróleo, mas dependente da taxa de adição do flocculante nos ensaios de titulação. O valor ótimo de adição do flocculante ao petróleo sob agitação relatado foi de 0,06 mL/min.

Por outro lado, Buckley *et al.*, (2007), com base em medidas do índice de refração, relataram que o  $\delta_{floc}$  diminui com o aumento do teor de tolueno em misturas petróleo + tolueno quando foram titulados com não solvente. Por exemplo, o  $\delta_{floc}$  foi encontrado entre 16,4 e 17,0 MPa<sup>1/2</sup> a depender da razão tolueno/petróleo. Os autores também reportaram que o pressuposto da existência de um parâmetro crítico de flocculação pode levar à subestimação da previsão do  $\delta_{oleo}$ . Em outro estudo, a partir de ensaios de titulação a 2 mL/min, Garreto *et al.*, (2010) relataram que  $\delta_{floc}$  tende a um valor constante de 15,9 MPa<sup>1/2</sup>. Garreto *et al.*, (2013) também consideraram o mesmo valor de  $\delta_{floc}$  para avaliar um método de obtenção do parâmetro de solubilidade de uma mistura de solventes que não afetaria o comportamento de fase do asfalteno quando adicionados ao petróleo (o que é útil para a manipulação de amostras viscosas).

Em resumo, esses trabalhos apresentaram  $\delta_{floc}$  entre 15,6 e 17,0 MPa<sup>1/2</sup>. Apesar de estreita, esta faixa pode ser considerada de magnitude elevada, como um exemplo, a partir da Equação 2.53, a fração volumétrica máxima de um petróleo com  $\delta_{oleo} = 18,0$  MPa<sup>1/2</sup> em um mistura petróleo + heptano pode variar de 0,15 a 0,64 - a depender do limite de compatibilidade entre os líquidos que é condicionada por meio da estabilidade dos asfaltenos, ou seja, pelo valor do  $\delta_{floc}$ , o que é uma enorme diferença para aplicações práticas. Assim, torna-se claro que a adoção de um valor adequado de parâmetro de flocculação para o caso de petróleos brasileiros ainda era uma questão em aberto.

Recentemente, Santos *et al.*, (2017a) investigaram o pressuposto da existência de um parâmetro de flocculação crítico para asfaltenos brasileiros tanto em petróleos quanto em

misturas apolares e polares. Os autores testaram três diferentes petróleos brasileiros para os quais pequenas alíquotas foram diluídas separadamente em diferentes solventes, ou misturas de solventes a fim de se obter parâmetros de solubilidade de  $15,2 \text{ MPa}^{1/2}$  (n-heptano puro) a  $18,2 \text{ MPa}^{1/2}$  (tolueno puro). Como resultado, foi reportado  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$  como um valor adequado para referência com respeito à flocculação de asfaltenos brasileiros. O mesmo parâmetro de solubilidade crítico foi observado em misturas sintéticas asfalto + solvente apolar que foram tituladas com heptano até atingir a condição de *IF*.

#### 2.4. Modelagem da flocculação dos asfaltenos

Fluidos contendo asfalto são complexos e geralmente precisam de modelos complexos para serem descritos. Em geral, muitos parâmetros ajustáveis e estratégias numéricas bem elaboradas são necessários. Nesta seção, as principais classes de modelos usados para prever o comportamento de fases dos asfaltenos, e conseqüentemente a estabilidade de petróleos e frações de petróleo, serão resumidamente apresentadas.

A princípio, esses modelos podem ser classificados em duas grandes classes a partir do tratamento dado à percepção do mecanismo de agregação e do estado físico fundamental dos asfaltenos, a saber:

**Modelos liofóbicos:** asfaltenos formam coloides liofóbicos peptizados por resinas e a dispersão é um sistema de duas fases. Os chamados modelos coloidais têm influenciado a afirmação de que os asfaltenos são compostos insolúveis, possuindo um núcleo aromático com moléculas de resinas adsorvidas na superfície, as quais promovem a estabilização estérica e previnem a flocculação e a deposição. Em geral, suas premissas físicas também acompanham às defendidas pela perspectiva “coloidal” apresentada na Tabela 2;

**Modelos liofílicos:** asfaltenos são moléculas liofílicas solvatados pelo meio líquido, que no limite do seu estado disperso forma uma solução verdadeira, portanto, apresentando reversibilidade no fenômeno de agregação. Nestes modelos, os monômeros e agregados podem estar em equilíbrio, por exemplo. O papel das resinas na estabilização pode ser imputado somente pela sua contribuição sobre as propriedades do meio contínuo. Analogicamente, em geral, suas premissas físicas acompanham às defendidas pela perspectiva “termodinâmica” apresentada na Tabela 2.

#### 2.4.1. Modelos liofóbicos

Leontaritis e Mansoori (1987) foram os primeiros a apresentarem o chamado modelo termodinâmico-coloidal para lidar com fluidos contendo asfalto. Este tipo de modelo foi desenvolvido baseado tanto na termodinâmica estatística quanto em alguns princípios da ciência de coloides. Na sua complexa formulação, é assumido que os asfaltenos existam no petróleo como partículas sólidas em suspensão coloidal as quais são estabilizadas por moléculas de resinas adsorvidas em sua superfície. Também é assumido que as forças repulsivas intermoleculares de curto alcance entre as moléculas de resina adsorvidas em diferentes partículas de asfalto impedem que elas floculem. Há também outra força repulsiva mais fraca, porém, de maior alcance presente entre as partículas de asfalto devido à sua carga elétrica similar. Essa força repulsiva pode ser superada ou neutralizada por meios mecânicos ou elétricos. Assim, o modelo é uma tentativa de formular analiticamente o significativo papel das moléculas de resinas na peptização das partículas coloidais asfálticas a partir da teoria de estabilização estérica, a qual é aplicável para sistemas em que a fase dispersa é estabilizada devido às interações repulsivas de moléculas adsorvidas na superfície da própria fase dispersa.

Com isso, Leontaritis e Mansoori (1987) assumem que o asfalto permanecerá estável enquanto a concentração de resinas na fase líquida não atingir um valor mínimo (e crítico) a partir da qual as partículas de asfaltenos não serão mais completamente cobertas por resinas. Nesta concentração pode-se calcular o potencial químico crítico das resinas -  $(\Delta\mu_R)_c$  - na mistura líquida. O conceito básico é que, no início da deposição do asfalto coloidal, a fase sólida está em equilíbrio com as partículas coloidais de asfaltenos cobertas com resinas, independentemente da composição da fase líquida. Então, o que se busca é o potencial químico das resinas puras na fase líquida que corresponde ao ponto limite em que não é possível diminuir a concentração de resinas na fase líquida e ao mesmo tempo manter a partícula de asfalto coloidal completamente coberta com moléculas de resinas. Como resultado, foi obtido um modelo preditivo para a floculação de asfalto. Esse modelo foi experimentado contra dados de titulação do petróleo com diferentes solventes obtendo-se relativo sucesso, pois enquanto para alguns cenários os erros de previsão foram baixos e em torno de 1 %, em outros ultrapassaram 20 %. Além disso, a estratégia numérica é complexa e conta com muitos parâmetros ajustáveis ou impostos para caracterizar os componentes da mistura.

Victorov e Firoozabadi (1996) desenvolveram um modelo de micelização usando os mesmos pressupostos adotados por Leontaritis e Mansoori (1987). Contudo, três contribuições para o processo de formação de micelas foram contabilizadas explicitamente:

- Contribuições liofóbicas: representando o ganho de energia livre sobre a transferência de moléculas de resina do seio da fase contínua (“*bulk*”) para uma micela asfalteno/resina;
- Contribuição interfacial: uma tensão interfacial positiva é atribuída ao núcleo micelar na fase óleo;
- Contribuição eletrostática.

Os autores utilizaram a equação de Peng-Robinson para descrever as propriedades da fase *bulk*. Alguns dos parâmetros foram calculados e outros ajustados. Mesmo assim, o modelo não apresentou melhoria significativa em relação ao modelo apresentado Leontaritis e Mansoori (1987).

Uma abordagem semelhante também foi proposta por Fahim *et al.*, (2001), os quais utilizaram um método de contribuição de grupos para estimar as propriedades críticas dos asfaltenos, resinas e da fase óleo. O modelo descreveu razoavelmente bem os dados experimentais, sendo o erro quadrático médio reportado igual a 0,57 %. Tavakkoli *et al.*, (2011) desenvolveram um modelo de micelização utilizando dados experimentais de floculação dos asfaltenos sob injeção de gás em condições de poço. As premissas da modelagem seguiram-se de acordo com as apresentadas por Victorov e Firoozabadi (1996). Entretanto, segundo os autores, o modelo foi melhorado pela introdução de novos coeficientes de interação entre uma fase pesada virtualmente sólida e os hidrocarbonetos leves. Com isto, o modelo de micelização proposto descreveu adequadamente os dados experimentais de floculação dos asfaltenos sob a injeção de gás.

Embora modelos de micelização descrevam quantitativamente bem dados experimentais de floculação, eles sofrem críticas devido ao fato da formação de micelas do tipo asfalteno/resina no petróleo ainda não ser comprovada experimentalmente e pelo fato de os modelos possuírem parâmetros ajustáveis em quantidade excessiva, como apontado por Mullins *et al.*, (2012).

De fato, fluidos apolares como petróleos necessitam de condições muito particulares para a formação de estruturas micelares, pois a micelização esperada é do tipo inversa, na qual não há redução significativa da energia livre de superfície nem efeitos hidrofóbicos. Com isso,

a existência de uma CMC (concentração micelar crítica) para tais sistemas tem sido refutada por alguns autores. Entretanto, CMC's já foram reportadas para misturas sintéticas do tipo asfalteno + solventes (Friberg, 2007).

#### 2.4.2. Modelos liofílicos ou termodinâmicos

##### 2.4.2.1. Modelos baseados na Teoria de Flory-Huggins

Em soluções nas quais as moléculas dos solventes e solutos são “pequenas”, os desvios da idealidade para o solvente tornam-se cada vez menores tanto quanto as frações molares, ou mássicas, do soluto tornam-se menores. No entanto, em soluções nas quais os solutos são polímeros de elevada massa molar pode-se observar casos em que as frações molares do polímero na fase líquida são pequenas ( $x_2 \rightarrow 0$ ), enquanto a fração mássica continua relevante. Sob tais condições, a fração molar pode não ser um indicador útil de idealidade. Em adição, em soluções de componentes muito assimétricos em tamanho pode ser importante levar em consideração o efeito dessa assimetria na entropia em excesso do sistema, o que é marcante em soluções polímero/solvente. Como consequência, uma definição equivalente a uma solução ideal para solução polimérica atérmica (a qual apenas assimetria em tamanho é levada em consideração) é dada a partir da formação da solução de  $n_1$  mols de solvente puro e  $n_2$  mols de polímero puro que satisfazem os seguintes requisitos:

$$\Delta_{mist}h = 0 \quad (2.57)$$

$$\Delta_{mist}s = -R \sum_i^n n_i \ln \varphi_i \quad (2.58)$$

em que,

$$\varphi_i = \frac{n_i v_{mi}}{\sum_i^n n_i v_{mi}} \quad (2.59)$$

Com isso, a entropia ideal de mistura de um soluto polimérico com um solvente é dada por uma expressão similar à entropia ideal “clássica”. A única diferença é que, para as soluções de polímero, a fração volumétrica, ao invés da fração molar, é a medida da quantidade de matéria ou concentração adimensional utilizada.

No entanto, quando um soluto polimérico é adicionado a um solvente, uma alteração de entalpia pode ocorrer desde que a média das interações solvente-solvente e soluto-soluto sejam diferentes das interações do tipo solvente-soluto. De acordo com a teoria de rede (ou *lattice theory*), tais interações são computadas para os vizinhos mais próximos na rede, de acordo com a Equação 2.60.

$$\Delta_{mist}H = q\Delta w_{1,2}n_1\phi_2 \quad (2.60)$$

em que  $\Delta w_{1,2}$  é uma medida da variação de energia associada à formação de um contato solvente-soluto e  $q$  é uma medida do número de contatos para cada posição na rede.

Definindo  $q\Delta w_{1,2} = \chi_{1,2}RT$ , a entalpia de mistura torna-se

$$\Delta H_{mist} = RT\chi_{1,2}n_1\phi_2 \quad (2.61)$$

O chamado parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi_{1,2}$ ) corresponde à variação de energia (em unidades de  $RT$ ) que ocorre quando um mol de moléculas de solvente é removido do solvente puro e é imersa no polímero puro. Verifica-se que  $\chi$  depende inversamente da temperatura, e é geralmente positivo. O fato de ser positivo significa que a dissolução de um soluto polimérico num solvente é um processo endotérmico.

Combinando-se as Equações 2.58 e 2.61 com a variação de entropia no processo de mistura de solução ideal, para uma mistura binária e derivando-se parcialmente com relação a  $n_1$ , obtém-se a extensivamente utilizada expressão para o chamado coeficiente de atividade da solução polimérica de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_1 = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x_1}\right)\phi_2 + \chi_{1,2}\phi_2^2 \quad (2.62)$$

O último termo da Equação 2.62 é um termo energético (ou residual) que inclui o parâmetro de interação de Flory-Huggins (FH). A aplicação prática do modelo de Flory-

Huggins depende de correlações para o parâmetro  $\chi_{1,2}$  que reforcem o seu caráter preditivo. Justamente para preencher a necessidade de um esquema preditivo para o parâmetro de interação de FH, é que a teoria de soluções poliméricas de Flory-Huggins é utilizada junto com a teoria da solução regular de Hildebrand gerando um esquema preditivo baseado em parâmetros de solubilidade. Dividindo-se a Equação 2.61 pelo volume total e rearranjando tem-se para uma mistura binária:

$$\frac{\Delta_{mist}H}{V_{total}} = \frac{RT\chi_{1,2}n_1\phi_2}{V_{total}} \equiv \frac{RT\chi_{1,2}n_1\phi_2}{n_1v_{m1} + n_2v_{m2}} \frac{v_{m1}}{v_{m1}} \quad (2.63)$$

$$\therefore \frac{\Delta_{mist}H}{V_{total}} = \frac{RT\chi_{1,2}\phi_1\phi_2}{v_{m1}} \quad (2.64)$$

identificando-se o lado esquerdo da Eq. 2.64 com o produto da Eq. 2.17 pela quantidade de matéria extensiva da mistura binária, pode-se observar que:

$$\chi_{1,2} = \frac{v_{m1}(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (2.65)$$

Esta combinação é extensivamente utilizada e se tornou a forma mais comum para a formulação do problema relacionado à modelagem da floculação de asfaltenos reportada na literatura (Hirschberg *et al.*, 1984; Verdier *et al.*, 2006; Correra; Garcia, 2007; Hamouda *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Zuo *et al.*, 2015, Santos *et al.*, 2017a). Desta forma, geralmente esta abordagem baseia-se em uma aproximação pseudobinária, ou seja, assume o petróleo como uma mistura de apenas dois componentes: o solvente (a fase óleo livre dos asfaltenos, ou desasfaltenada) e um polímero (o asfaleno). Assim, o sistema deve ser caracterizado com base no parâmetro de solubilidade e no volume molar dos seus componentes.

É comum utilizarem-se dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) (temperatura, pressão e composição) para ajustar parâmetros de uma equação de estado, e assim estimar propriedades da fase líquida. Entretanto, esse caminho não é o mais usual para o problema de floculação de asfaltenos, que é tratado muitas vezes como um problema de equilíbrio líquido-líquido (ELL). As propriedades da fase líquida são utilizadas como dados de entrada para modelos de energia em excesso (p.ex. Flory-Huggins), os quais por sua vez podem ser

ajustados via dados experimentais de floculação dos asfaltenos fornecendo um esquema para a resolução de problemas de equilíbrio líquido-líquido-vapor, ELLV, sendo uma das fases líquidas a fase asfáltica. O trabalho pioneiro utilizando esta abordagem foi apresentado por Hirschberg *et al.*, (1984) que calcularam a quantidade de asfalto floculado em função da variação da composição da fase líquida. Desde então, o trabalho apresentado por Hirschberg e colaboradores foi utilizado e modificado com relativo sucesso por vários autores (Verdier *et al.*, 2006; Hamouda *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Zuo *et al.*, 2015, Santos *et al.*, 2017a).

Modificações têm sido sugeridas para lidar com o pressuposto de que a fase floculada contenha não só asfalto puro, mas que seja composta por uma fase densa concentrada em asfaltenos. Esta ideia foi primeiramente introduzida por Cimino *et al.*, (1995), o qual assume uma fase solvente pura após a floculação em equilíbrio com uma fase rica em asfalto ( $x_{w,asfalto} \rightarrow 1$ ). Outras modificações da teoria de Flory-Huggins foram apresentadas para descrever a floculação de asfalto. Por exemplo, Mohammadi *et al.*, (2012) combinaram esta abordagem com a teoria química para explicar o caráter autoassociativo dos asfaltenos. Depois, esta abordagem foi estendida para prever gradientes de concentração de asfalto em reservatórios de petróleo por incorporação de um termo gravitacional (Zuo *et al.*, 2013). A combinação com o modelo NRTL (*Non Random Two Liquid*) (Renon; Prausnitz J. M., 1968) também já foi reportada para prever a quantidade de floculado em diferentes proporções de diferentes solventes (Shahebrahimi; Zonnouri, 2013).

O primeiro artigo publicado decorrente dos estudos que compõe esta tese (Santos *et al.*, 2017a) também já demonstrou que melhorias significativas do desempenho de modelos baseados na teoria de Flory-Huggins podem ser atingidos a partir da inclusão de diferentes combinações de termos combinatoriais e energéticos, os quais já estão disponíveis na literatura; porém, até então nunca avaliados para o problema de floculação de asfalto. Por exemplo, demonstrou-se que com a modificação proposta por Kikic *et al.*, (1980) no termo combinatorial de FH mais a substituição do parâmetro de solubilidade de Hildebrand pelo parâmetro de solubilidade de Hansen (1962) no termo energético da Equação 2.65, possibilitaram ajustar com precisão o modelo de solubilidade aos dados experimentais de floculação de asfalto obtidos a partir de titulações de quatro diferentes misturas do tipo solvente aromático + asfalto com n-heptano.

A partir desse ajuste, Santos *et al.*, (2017a) reportam que o modelo foi capaz de prever o parâmetro de floculação experimental dos asfaltenos nas misturas tiofeno + heptano + asfalto e ciclohexanona + heptano + asfalto, ou seja, em misturas que contavam com solventes polares e associativas. Além disso, o modelo também prevê a incompatibilidade

entre ciclohexano e asfalto em qualquer concentração, resultado que foi observado experimentalmente.

Assim, apesar da limitação de não levar em consideração os efeitos da variação de pressão, fato que traz dúvidas quanto à eficácia da utilização do modelo de FH para óleos vivos abaixo da pressão do ponto de bolha, sua simplicidade e os bons resultados apresentados em diversos trabalhos o torna ainda bastante atraente para a modelagem de frações pesadas do petróleo, como os asfaltos.

#### 2.4.2.2. Equações de estado

Na Seção 2.4.2.2.1, alguns estudos de modelagem da floculação do asfalto baseados em equações de estado cúbicas serão apresentados. Depois, uma breve revisão acerca de uma modificação proposta sobre as equações de estado cúbicas conhecida como equação cúbica de três parâmetros será apresentada na Seção 2.4.2.2.2.

##### 2.4.2.2.1. Modelos de floculação baseados em equações de estado cúbicas

Como já apresentado em seções anteriores, ainda não há uma compreensão física adequada para os problemas relacionados à agregação e floculação dos asfaltos. Este fator é preponderante na defasagem de uma modelagem robusta e confiável nesta área. No entanto, isto deve motivar ainda mais a tentativa de se desenvolver uma teoria consistente e confiável. Dentro deste contexto, existe uma quantidade expressiva de trabalhos que avaliam esta questão via cálculos de equilíbrio de fases utilizando equações de estado cúbicas (EEC).

A equação de Peng-Robinson foi usada por Szewczyk e Behar (1999) para estudar a floculação considerando a formação de uma nova fase líquida rica em asfalto. A mistura possuía três pseudocomponentes:  $C_{1-10}$ ,  $C_{10-C_{20}}$  e  $C_{20+}$ . Para pressões acima do ponto de bolha, a floculação foi tratada como um equilíbrio considerando a formação de uma nova fase líquida com um alto teor asfáltico, enquanto que abaixo da pressão de bolha, equilíbrio líquido-líquido-vapor. Esse trabalho rendeu boa descrição das pressões de saturação, volumes e curvas de floculação. No entanto, Pina *et al.*, (2006) apontou que, apesar de bem elaborado,

este estudo requeria um número elevado de parâmetros de difícil obtenção, o que seria uma obstáculo para a implementação em simuladores de processos industriais.

No trabalho de Nghiem *et al.*, (1993), a equação de PR foi utilizada para modelar o equilíbrio líquido-vapor, enquanto que o asfalto floclaria como uma fase densa pura. A fugacidade foi dada como uma função da temperatura, pressão e da pressão na qual os asfaltenos floclam. Em um trabalho parecido, Kohse *et al.*, (2000) modelaram a mistura com 42 pseudocomponentes, em que os asfaltenos novamente foram modelados como uma fase densa pura. Castellanos *et al.*, (2011) representaram a complexidade do sistema incluindo 17 pseudocomponentes para representar com precisão a curva de ponto de ebulição normal da mistura de betume, propano e dióxido de carbono. Após otimização, o modelo foi usado para prever a floclação de asfaltenos a partir de diluições do betume com heptano. Outros exemplos de aplicações de EEC no problema de floclação do asfalto nos quais se incluiu um número elevado de pseudocomponentes são os de Sabbagh *et al.*, (2006) e Béhar *et al.*, (2003).

Sabbagh *et al.*, (2006) também utilizaram a equação de Peng-Robinson com métodos de contribuição de grupos para modelar a floclação do asfalto em soluções de tolueno + alcanos. Um equilíbrio líquido-líquido foi assumido entre uma fase líquida primária e uma segunda fase densa rica em asfalto. Saturados, aromáticos e resinas foram considerados como pseudocomponentes, enquanto que asfaltenos foram subdivididos em diferentes subfrações. A equação de Peng-Robinson também foi implementada para cálculos de equilíbrio multifásico e multicomponente de hidrocarbonetos por Fazelipour *et al.*, (2008) em um *software* de simulação de condições de reservatório.

Apesar dos avanços, a maioria dos trabalhos que utilizam EEC é limitada a correlacionar somente os próprios dados utilizados para ajustar modelo, portanto, trabalhos que apresentem a utilização de EEC de forma preditiva para o caso da previsão da floclação de asfaltenos são escassos. A causa para esta limitação pode estar associada à certa falta da correspondência entre o problema real a ser modelado e a idealização do problema, pois uma vez que o comportamento dos asfaltenos em solução (verdadeira ou coloidal?) ainda não é completamente compreendido, ambiguidades podem estar associadas à interpretação das evidências experimentais fazendo com que, por vezes, os modelos sejam pobres representações da realidade física

#### 2.4.2.2.2. Equações de estado cúbicas de três parâmetros

Qualquer equação que relacione propriedades de uma substância, ou misturas de substâncias, em estado de equilíbrio, é chamada de equação de estado. A equação de estado de van der Waals, Equação 2.66, foi a primeira capaz de representar a coexistência entre líquido e vapor,

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a}{RTv_m} \quad (2.66)$$

na qual, os parâmetros  $a$  e  $b$  inferem sobre as forças intermoleculares de atração e efeitos repulsivos, respectivamente.

A partir desta equação, muitas outras foram propostas modificando-se principalmente o termo atrativo (último termo da Eq. 2.66). As que obtiveram maior sucesso, e que são amplamente aceitas e utilizadas, são as propostas de Soave (1972) (Eq. 2.67) que introduziu uma função  $\alpha(T, \omega)$  envolvendo a temperatura e o fator acêntrico de Pitzer, que está implicitamente multiplicando a constante  $a$  no termo atrativo, melhorando a capacidade preditiva da pressão de vapor e densidade das fases; e Peng-Robinson (1976) (Eq. 2.68) que redefiniram o termo  $\alpha(T, \omega)$  e modificaram a dependência do termo atrativo com o volume, melhorando a descrição da fase líquida.

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{\alpha(T, \omega)}{RT(v_m + b)} \quad (2.67)$$

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{\alpha(T, \omega)v_m}{RT(v_m^2 + 2v_m b - b^2)} \quad (2.68)$$

Uma característica importante do trabalho de Soave é que a função  $\alpha(T, \omega)$  desenvolvida por ele, e posteriormente adotada por Peng e Robinson, não envolve parâmetros a serem ajustados. O conhecimento de três dados experimentais, a pressão de saturação, a pressão crítica e a temperatura crítica, permite estimar as propriedades de interesse para substâncias puras.

Smith *et al.*, (2007) apontam que as Equações 2.67 e 2.68 são casos particulares da Equação 2.69, como se segue:

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{\theta(v_m - \eta)v_m}{RT(v_m - b)(v_m^2 + \kappa v_m + \lambda)} \quad (2.69)$$

Uma especialização da Equação 2.69 pode ser obtida com as seguintes especificações:  $\eta = b$ ;  $\theta = a(T)$ ;  $\kappa = (\varepsilon + \sigma)$ ;  $\lambda = \varepsilon\sigma b^2$ , recebendo o nome de equação cúbica genérica apresentada na Equação 2.70.

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a(T)v_m}{RT(v_m + \varepsilon b)(v_m + \sigma b)} \quad (2.70)$$

A Equação cúbica genérica pode ser reduzida nas mais importantes EEC com a especificação dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  apropriados de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Especificação dos parâmetros das equações de estado cúbicas.

EEC	$\varepsilon$	$\sigma$	$Z_c$
vdW	0	0	0,375
RK	1	0	0,333
SRK	1	0	0,333
PR	$1 - 2^{1/2}$	$1 + 2^{1/2}$	0,307

Se por um lado, algumas equações obtidas a partir da equação cúbica genérica possuem grande popularidade para aplicações em engenharia por causa de sua ampla capacidade, simplicidade e sua robustez, por outro lado tem sido apontado que uma de suas principais limitações é prever um fator de compressibilidade crítico igual para todas as substâncias ( $Z_c$ , última coluna da Tabela 4), o que significaria dizer que todos os fluidos desviam-se em igual extensão da idealidade no ponto crítico. Este fato também é apontado como uma das principais causas para os desvios de previsão de propriedades volumétricas utilizando estas equações, visto que a maioria das substâncias possui fatores de compressibilidade críticos significativamente diferentes dos valores obtidos por estas equações. Para que o valor experimental de  $Z_c$  possa ser recuperado, um novo parâmetro deve ser introduzido, ou uma função que relacione as constantes  $\varepsilon$  e  $\sigma$  com propriedades das substâncias puras deve ser especificamente incluída. Equações deste tipo já vêm sendo

propostas na literatura e vêm sendo chamadas de “equações de estado cúbicas de três parâmetros” (Fuller, 1976; Usdin; McAuliffe, 1976; Schmidt e Wenzel, 1980; Harmens e Knapp, 1980; Patel e Teja, 1982).

Um dos primeiros a introduzir esse conceito foi Fuller (1976), na tentativa de reproduzir volumes de líquido saturado e comprimido de substâncias puras com maior precisão que a equação de SRK, conforme Equação 2.71.

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a(T)}{RT(v_m + cb)} \quad (2.71)$$

A equação de SRK modificada por Fuller permitiu que se estimasse um fator de compressibilidade crítico específico para cada substância. Além disto, uma função universal dependente da temperatura,  $\beta = f(Z_c, T)$ , foi proposta fazendo com que os parâmetros  $a$  e  $b$  fossem funções da temperatura. No caso do parâmetro  $a$ , esta nova função foi incorporada à função  $a(T)$  proposta por SRK. Entretanto, os autores assumem que as modificações feitas a partir da função  $\beta = f(Z_c, T)$  não satisfazem as restrições impostas no ponto crítico  $[(\partial P / \partial v_m)_{T_c} = (\partial^2 P / \partial v_m^2)_{T_c}]$ . Então um novo conjunto de coeficientes estimados foi obtido. Infelizmente, esta última correção não é clara em seu trabalho. Os erros de previsão da pressão de vapor e do volume do líquido saturado de 27 substâncias utilizando a equação de SRK foram em média de 1,91 e 16,0%. Já a partir da Equação 2.71 foram de 1,5 e 1,97 %, respectivamente. No mesmo ano, Usdin e McAuliffe (1976) apresentaram uma proposta semelhante, também baseada em modificações da equação de SRK.

Como a introdução do terceiro parâmetro demonstrou tendência de melhoria com relação às equações de SRK e PR, outros também foram propostos. Por exemplo, Schmidt e Wenzel (1980) propuseram uma equação na qual o denominador do termo atrativo da equação de van der Waals foi substituído por uma expressão quadrática em volume como se segue:

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a(T)v_m}{RT(v_m^2 + ubv_m + wb^2)} \quad (2.72)$$

Como  $u$  e  $w$  podem assumir valores particulares,  $Z_c$  pode ser obtido como função da substância em questão, inclusive assumindo valores numericamente iguais aos experimentais. No entanto, Schmidt e Wenzel (1980) reportaram que a recuperação do  $Z_c$  experimental conduz a desvios significativos para volume de vapor em temperaturas reduzidas entre 0,85 e

0,98. Entretanto, também reportaram que os desvios foram substancialmente reduzidos quando os valores atribuídos para  $u$  e  $w$  resultavam na previsão de um valor para  $Z_c$  em média 15 % maior do que o valor experimental, chamando este valor de fator de compressibilidade crítico aparente ( $\xi_c$ ). A equação proposta de Schmidt e Wenzel (1980) descreveu com maior acurácia a pressão de vapor e volume molar do líquido do que as equações de SRK e PR, sendo que o desvio relativo médio de previsão do volume molar do líquido foi de 1,80 %, enquanto que com as equações de SRK e PR os desvios foram 9,16 e 4,74 %, respectivamente.

Harmens e Knapp (1980) propuseram a seguinte EEC:

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a(T)v_m}{RT(v_m^2 + cbv_m - (c - 1)b^2)} \quad (2.73)$$

em que os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  foram correlacionados em termos de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\omega$ . Além disto, modificações na função  $\alpha(T)$  também foram propostas.

Harmens e Knapp (1980) compararam os resultados calculados a partir da Equação 2.73 (HK) com dados da literatura para substâncias puras e com outras quatro EEC; a saber, SRK, PR, SW e Graboski e Daubeft (1978) (RKGD), sendo que esta última é uma modificação da equação de SRK. Todas as equações foram submetidas a cinco diferentes testes: calcular (1) volume ao longo da isoterma crítica, (2) a temperatura de ebulição para uma dada pressão de vapor, (3) o volume do líquido saturado, (4) o volume do vapor superaquecido ao longo da curva isobárica crítica (pressão reduzida  $\approx 1$ ) e (5) o volume do vapor superaquecido ao longo da curva isobárica crítica (pressão reduzida  $\approx 2$ ). A Tabela 5 mostra os erros médios reportados relacionando cada equação ao respectivo teste.

Tabela 5 - Erro médio (%) de previsão das equações de SRK, PR, SW, RKGD e HK obtidos a partir de cinco testes propostos por Harmens e Knapp (1980).

Teste	SRK	PR	SW	RKGD	HK
1	9,13	4,81	4,78	9,13	3,61
2	0,20	0,31	0,14	0,22	1,17
3	9,82	6,32	3,35	9,82	4,41
4	0,84	1,59	1,98	0,86	0,46
5	4,16	1,72	3,65	4,22	3,28

É possível perceber que a proposta de HK possuiu rendimento superior somente nos testes 1 e 4. Assim como Schmidt e Wenzel (1980), Patel e Teja (PT) (1982) (Eq. 2.74) mostraram que a introdução do fator de compressibilidade crítico aparente ( $\xi_c$ ) melhora os resultados em detrimento da recuperação do valor experimental de  $Z_c$ . Além disso, afirmaram que o valor de  $\xi_c$  não seria um indicador importante do desempenho global de qualquer equação de estado. A equação proposta por Patel e Teja (1982) forneceu valores de densidade do líquido saturado com desvios menores do que os obtidos com a equação de PR, especialmente para substâncias polares e hidrocarbonetos pesados. Entretanto, próximo à região crítica, os resultados foram melhorados assumindo  $\xi_c$  como uma função linear da temperatura.

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b} - \frac{a(T)v_m}{RT[v_m(v_m + b) + c(v_m - b)]} \quad (2.74)$$

Guria e Pathak (2012) apresentaram uma equação de estado cúbica de três parâmetros para prever fator crítico de compressibilidade, volume molar do líquido, volume molar do vapor e pressão de vapor de hidrocarbonetos puros e ácidos graxos de ésteres metílicos. Apesar de não comparar o resultado obtido com outras EEC de três parâmetros, o mérito deste estudo pode ser atribuído ao fato de conseguir prever adequadamente algumas propriedades PVT de substâncias puras (com ligeira vantagem em relação à equação de PR), enquanto que recuperava adequadamente o valor experimental do fator de compressibilidade crítico. Assim, ao contrário do que afirmaram tanto Schmidt e Wenzel como Patel e Teja, Guria e Pathak creditaram o melhor desempenho da equação proposta, especialmente para volume molar do líquido em  $T_r \approx 1$ , justamente ao fato de prever adequadamente o fator de compressibilidade crítico, demonstrando dessa forma que as chamadas equações cúbicas de três parâmetros possuem grande potencial para futuros trabalhos, especialmente com a possibilidade de adequada descrição das propriedades volumétricas próximas ao ponto crítico.

A partir da amostragem de estudos apresentados nesta seção, observa-se que a adoção de um terceiro parâmetro nas EEC ocorre principalmente para melhorar a previsão das propriedades volumétricas dos fluidos. Entre as EEC com três parâmetros, o modelo proposto por Patel e Teja (1982) é um dos mais reconhecidos e usados. Por exemplo, Abdollahi *et al.*, (2010a,b) compararam a robustez de 23 equações de estado para representar as propriedades termodinâmicas de 102 substâncias puras de várias classes, entre elas a pressão de vapor,

volume molar do líquido e do vapor saturado, entalpia e entropia de vaporização e a capacidade calorífica a pressão constante do líquido saturado. A EEC PT destacou-se, dentre outras seis, apresentando os melhores resultados de previsão das propriedades supracitadas. Yang *et al.*, (1997) incorporaram a regra de mistura de Wong-Sandler à EEC PT e correlacionaram de forma satisfatória o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários formados por substâncias polares e não polares em baixa e alta pressão. Por outro lado, Gao *et al.*, (2004) desenvolveram uma regra de mistura para EEC PT para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas assimétricos compostos por gases como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e hidrocarbonetos pesados.

Recentemente, Forero e Velásquez (2012) estudaram o desempenho das EEC PT e PR quando a função alfa de SRK é substituída por uma função alfa exponencial. De acordo com os resultados, a EEC PT com esta modificação melhora a capacidade de previsão simultânea da pressão de vapor e o volume molar da fase líquida, tanto de substâncias polares quanto não polares. Como sequência deste trabalho, Forero e Velásquez (2013; 2014) aplicaram a EEC PT modificada para a previsão de propriedades PVT de mais de 180 substâncias entre gases, substâncias polares, apolares e alcoóis. O modelo também foi utilizado em conjunto com as regras de mistura de Wong-Sandler e regra de mistura NRTL para calcular o equilíbrio de misturas complexas. Li *et al.*, (2014) tentaram prever com máxima exatidão o fator de compressibilidade crítico de vários gases condensados que compunham uma base de dados numa ampla faixa de pressão e temperatura. Para isto, a EEC PT foi testada contra três modificações propostas a partir do próprio trabalho original de Patel e Teja. Os resultados também foram comparados aos obtidos com as equações de SRK e PR, e com outras dez propostas de correlações empíricas disponíveis na literatura. Os resultados mostraram que os modelos baseados na EEC PT produziram resultados mais precisos do que as correlações empíricas avaliadas, e também desvios menores que os obtidos a partir das equações de SRK e PR.

#### 2.4.2.2.3. Funções $\alpha(T)$ de Soave, Mathias-Copeman e de Twu

Três diferentes funções  $\alpha(T)$  são testadas em uma de equação de estado cúbica proposta por este estudo (ver Seção 3.3); a função  $\alpha(T)$  de Soave (1972), a de Mathias-

Copeman (1983) e a de Twu *et al.*, (1991). Dessa forma, todas serão resumidamente apresentadas nesta Seção.

A função proposta por Soave originou-se de uma modificação da equação de estado proposta por Redlich-Kwong (RK) (1949), na qual a pressão de vapor de componentes puros foi correlacionada com baixos desvios introduzindo a dependência do parâmetro  $\alpha$  da equação RK com a temperatura por meio de uma função  $\alpha(T)$ . A forma funcional da dependência de  $\alpha(T)$  com a temperatura foi obtida impondo que o valor da pressão de vapor de uma determinada substância possa ser determinado com um único valor de  $\alpha(T)$ . Então, plotando valores de  $\alpha(T)^{0,5}$  versus  $T_r^{0,5}$ , observou-se que a dependência é aproximadamente linear. A inclinação destas curvas (parâmetro  $m$ , Eq. 2.75) é dada em função do fator acêntrico de Ptizer ( $\omega$ ).

$$\alpha(T)_{Soave} = \left[ 1 + m \left( 1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad (2.75)$$

em que,  $m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$ .

O fator acêntrico é definido por  $\omega = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} - 1$ , sendo  $T_r$  e  $P_r$  a temperatura reduzida e a pressão reduzida, respectivamente. Originalmente, representa a acentricidade ou a não esfericidade de uma molécula, mas também pode ser utilizado como medida para a complexidade de uma molécula no que diz respeito tanto à geometria molecular quanto a polaridade. De fato, a estratégia adotada por Soave reduziu os desvios obtidos com a equação de RK, entretanto, diversos trabalhos já demonstraram que esta equação não descreve adequadamente propriedades PVT de líquidos. Dessa forma, atualmente, é utilizada com relativo sucesso somente para os casos de substâncias apolares “leves” (Mathias-Copeman, 1983; Twu *et al.*, 1991; Liu *et al.*, 1992; Abudour *et al.*, 2012).

Twu *et al.*, (1991) argumentaram que o parâmetro  $m$  da função de Soave (Eq. 2.75) foi obtido a partir das pressões de vapor de um número limitado de hidrocarbonetos simples. Devido a isto, as constantes obtidas “não funcionam” bem para as substâncias polares e gases leves, como o hidrogênio. Assim, em 1988, Twu apresentou uma função  $\alpha(T)$  obtida a partir de uma função de distribuição de probabilidade que apresentou melhorias com relação à equação de Soave para a previsão da pressão de vapor. Depois, no trabalho publicado em 1991 foi introduzido um parâmetro ajustável a mais na mesma função apresentada em 1988. De acordo com os autores, o parâmetro introduzido foi usado para melhorar a previsão de pressão de vapor de substâncias de elevado caráter polar e que possuem altas temperaturas de

ebulição, tais como glicóis. A função alfa de Twu *et al.*, (1991) é dada de acordo com a Equação 2.76.

$$\alpha(T)_{Twu} = T_r^{a_1(a_2-1)} \exp[a_3(1-T_r^{a_1 \cdot a_2})] \quad (2.76)$$

em que  $a_1$ ,  $a_2$ , e  $a_3$  são parâmetros ajustáveis.

A função  $\alpha(T)$  proposta por Mathias-Copeman (1983) é definida de acordo com a Equação (2.77).

$$\alpha(T)_{M-C} = \left[ 1 + a_1(1-T_r^{1/2}) + a_2(1-T_r^{1/2})^2 + a_3(1-T_r^{1/2})^3 \right]^2 \quad (2.77)$$

em que  $a_1$ ,  $a_2$ , e  $a_3$  são parâmetros ajustáveis. Impondo-se  $a_2 = a_3 = 0$ , a função original de Soave é recuperada.

Em seu trabalho, Mathias e Copeman justificaram que a introdução de termos adicionais à função de Soave seria necessária para correlacionar a pressão de vapor de substâncias de elevado caráter polar como água e metanol.

## 2.5. Propriedades termodinâmicas de segunda ordem a partir de equações de estado

Como já exposto em seções anteriores (Seções 2.3.5 e 2.3.5.1), a pressão interna é uma alternativa viável para a obtenção do parâmetro de solubilidade, sem necessitar de dados de vaporização. Isto significa, de acordo com a Equação 2.47, que equações que descrevam adequadamente o coeficiente de expansão térmica e o coeficiente de compressibilidade isotérmica podem ser utilizadas com sucesso para se obter o parâmetro de solubilidade via pressão interna. No entanto, propriedades que são obtidas por diferenciação de segunda ordem de uma função termodinâmica com respeito à densidade ou à temperatura (propriedades de segunda ordem, ver Tabela 6), como  $k_T$ , não vêm sendo adequadamente calculadas via equações de estado cúbicas para líquidos, o que dificulta essa aproximação.

Tabela 6 - Algumas propriedades termodinâmicas de segunda ordem.

$C_V$	$C_P$	$k_T$	$u$
$-T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{v_m}$	$-T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$	$-\frac{1}{v_m} \left( \frac{\partial P}{\partial v_m} \right)_T^{-1}$	$\left[ \frac{-v_m^2 C_P}{M C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial v_m} \right)_T \right]^{1/2}$

em que,  $(\partial P / \partial v_m)_T = -(\partial^2 A / \partial v_m^2)_T$ ,  $A$  é a energia de Helmholtz e  $G$  é a energia de Gibbs.

Embora novas “gerações” de equações de estado estejam sendo propostas, como as do tipo SAFT, recentemente Kontogeorgis (2015) apontou que a indústria ainda resiste à utilização destes modelos em função da sua elevada complexidade em comparação com as EEC. Também apresentou recentes trabalhos em que algumas EEC foram utilizadas para descrever propriedades de polímeros, equilíbrio líquido-vapor de misturas contendo substâncias de elevado caráter polar e misturas com assimetria molecular significativa e, para todos os casos, apresentando excelentes resultados. Ele apontou que existem melhorias a serem exploradas a partir de novas estratégias para a parametrização, que não os usuais dados de equilíbrio, e que regras de misturas e combinação mais avançadas devem ser testadas.

## 2.6. Considerações finais

Por fim, com esta revisão bibliográfica deseja-se demonstrar claramente os principais aspectos relacionados ao estado da arte no que se refere a alguns desafios referentes à previsão de compatibilidade e estabilidade de petróleos e asfaltenos e as vantagens de uma abordagem termodinâmica via parâmetro de solubilidade. Sob o ponto de vista dos petróleos brasileiros, este estudo torna-se mais relevante, pois embora existam várias publicações e estudos de pesquisadores brasileiros os mesmos se valem de premissas e suposições obtidas de amostras estrangeiras. Como maior exemplo, pode-se se citar o valor do parâmetro de floculação dos asfaltenos reportados por Wiehe e Kennedy (2000), obtido a partir de um único petróleo sírio, o qual foi revisto e os resultados encontram-se no Apêndice C. Ademais, a partir do estado da arte, é possível perceber que novas abordagens para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos não avançam há pelo menos dez anos considerando-se que a última publicação relevante neste campo antes das tratativas desta tese foram os trabalhos de Verdier e Andersen (2005) e de Verdier *et al.*, (2005). Também se pode perceber que, apesar de intrinsecamente relacionados, a modelagem do parâmetro de solubilidade dos petróleos e

várias das propostas para previsão de compatibilidade de misturas de petróleos e estabilidade dos asfaltenos ocorrem de forma separada e não sistemática na grande maioria dos estudos publicados na literatura. Assim, esta tese deve contribuir para o estado da arte, pois avança sobre vários temas abordados nesta revisão que englobam tanto aspectos experimentais quanto a modelagem do parâmetro de solubilidade e a estabilidade dos petróleos, como também sobre o fenômeno de floculação dos asfaltenos.

### 3. METODOLOGIA

---

Nesta Seção será apresentada a metodologia utilizada nesta tese visando o atendimento aos objetivos estabelecidos nas Seções 1 e 1.1. Diferentes abordagens e diferentes métodos foram utilizados. Algumas dessas abordagens foram desenvolvidas em paralelo. Assim, os mesmos serão divididos em “grupos temáticos” os quais serão devidamente referenciados nas próximas seções. Além disso, esta Seção deve se somar à descrição de métodos e procedimentos específicos presentes nos artigos encontrados nos Apêndices C, D, e F.

#### 3.1. Substâncias puras

**Densidade e velocidade do som.** Os dados experimentais de velocidade do som e densidade das substâncias puras utilizadas neste trabalho foram obtidos na literatura (as referências encontram-se no Anexo I, Tabela A1, e no Apêndice F, Tabelas 2 e 5). Dados de velocidade do som e densidade de hidrocarbonetos que possuem estrutura química mais complexa, para os quais ainda não existem dados publicados foram cedidos por Gama (2014)<sup>1</sup>. Esses dados fazem parte de trabalhos ainda não publicados, sendo parte de um banco de dados interno existente no laboratório de termodinâmica aplicada e molecular da UERJ (Latema/UERJ). Também foram obtidos dados de densidade e velocidade do som usando um densímetro e medidor de velocidade do som automático (Anton-Paar DSA 5000) das misturas binárias presentes no Apêndice B. O DSA 5000 mede a velocidade do som e a densidade simultânea e independentemente. O medidor de densidade e velocidade do som foi calibrado contra dados de referência obtidos com água recém-destilada e em pressão atmosférica. A calibração foi aceita quando as medições foram estimadas com desvios de até  $\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e  $\pm 0,01 \text{ m s}^{-1}$  a partir dos valores de referência.

**Parâmetro de solubilidade.** Os parâmetros de solubilidade das substâncias puras foram calculados utilizando-se a Equação 2.18. Os dados de entalpia de vaporização foram obtidos a partir das correlações disponíveis no banco de dados de propriedades termofísicas de

---

<sup>1</sup> Gama, G. R. (Programa de pós-graduação em engenharia química, UERJ). Comunicação pessoal, 2014.

substâncias puras DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*) ou foram obtidos diretamente a partir de dados disponíveis na literatura. Já o volume molar foi calculado como a razão entre a massa específica e a massa molar tabelada.

**Pressão interna.** A pressão interna foi calculada de acordo com a Equação 2.47, com base na abordagem proposta por Paredes *et al.*, (2012a,b). Assim, a compressibilidade isentrópica foi calculada diretamente a partir de dados de densidade e velocidade do som, Equação 2.44. O coeficiente de compressibilidade isotérmica foi calculado a partir da Equação 2.46. Valores para o coeficiente de expansão térmica são obtidos partir dos dados de massa específica de acordo com a Equação 2.45 e os dados de capacidade calorífica a pressão constante foram obtidos a partir das correlações disponíveis no DIPPR.

### 3.2. Petróleos

**Amostras de petróleo.** Sete amostras de petróleo (P1 a P7) e uma amostra de resíduo de destilação a vácuo (P8) foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES - Petrobras). A amostra P4 é proveniente da camada do pré-sal brasileiro, enquanto que as demais amostras são pertencentes a reservas localizadas na camada do pós-sal brasileiro. A Tabela 7 apresenta os dados reportados de densidade a 20 °C ( $d$ ), °API, composição SARA, frações volumétricas na condição de *IF* (Eq. 2.53). A composição SARA da amostra P5 não foi reportada.

Tabela 7 - Densidade, °API e composição SARA das amostras de petróleos P1 a P8.

Petróleo	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	°API	$\varphi_{\text{óleo}}$	$\varphi_{C7}$	$\varphi_{\text{ref}}$	% S	% A	% R	% Asf
P1	0,8300	38,2	0,50	0,45	0,05	78,2	21,6	0,2	< 0,5
P2	0,7952	45,6	0,84	0,08	0,08	82,8	12,1	4,5	< 0,5
P3	0,8286	38,5	0,61	0,33	0,06	82,0	17,8	0,2	< 0,5
P4	0,8818	28,3	0,42	0,58	-	51,5	21,7	25,9	0,95
P5	0,9722	13,5	0,46	0,54	-	-	-	-	-
P6	0,9759	13,0	0,25	0,75	-	36,8	30,0	27,0	6,2
P7	0,8839	27,9	0,40	0,60	-	51,8	23,8	23	2,1
P8	1,0133	7,6	0,26	0,74	-	27,2	26,7	32,0	14,1

**Densidade e velocidade do som.** A densidade e a velocidade do som foram medidas com o densímetro e medidor de velocidade do som Anton-Paar DSA 5000.

**Índice de refração.** O índice de refração (*IR*) foi medido com um refratômetro automático (Rudolph Research Analítica modelo J357). A medição baseia-se na detecção do ângulo crítico de um díodo emissor de luz para o qual (no limite) não há nenhuma luz refratada. Assim, não é necessário transmitir luz através da amostra, eliminando a necessidade de transparência da mesma. A temperatura do refratômetro foi controlada em  $\pm 0,01$  °C. A precisão da medição é  $\pm 0,00004$  para valores de *IR* entre 1,29 e 1,70.

**Pressão interna:** A pressão interna dos petróleos foi calculada de forma indireta a partir de seus dados de velocidade de som, densidade e capacidade calorífica a pressão constante de acordo com as Equações 2.44 a 2.47. Para calcular o coeficiente de expansão térmica uma equação polinomial do segundo grau foi suficiente para ajustar os dados de densidade medidos a 20; 25; 30 e 35 °C. A capacidade calorífica a pressão constante foi medida em um calorímetro  $\mu$ RC THT.

**Titulação isotérmica:** A célula de titulação foi preenchida com 0,2 g de petróleo e o solvente foi injetado por meio de uma seringa de 250  $\mu$ L. Cada medição consistiu em uma única injeção de 100  $\mu$ L. As condições isotérmicas foram mantidas por meio de um sistema de controle que fornece ou retira calor, dependendo do sinal do calor desenvolvido na interação entre o solvente e as amostras de petróleo. As medições foram realizadas a 25° C. O objetivo foi determinar a entalpia em excesso das misturas solvente + petróleo, o que de acordo com a teoria de solução regular deve tender a zero quando as diferenças entre os valores de parâmetro de solubilidade das substâncias envolvidas na titulação tenderem a zero. Nessa etapa foram utilizadas cinco amostras de petróleo (P1 a P5), e os solventes selecionados foram tolueno, 1-metil-naftaleno, ciclohexano e heptano.

### 3.2.1. Propriedades dos petróleos estimadas a partir da curva de destilação simulada

Curvas de destilação simulada (SD) de cinco amostras de petróleo (P1 a P5) foram fornecidas pelo CENPES. Nelas, os dados de destilação estão disponíveis na faixa de 0 a até

95 % com intervalos de 5 % em massa vaporizada. Para os petróleos P1 e P2 existem dados de destilação até 95 % da massa vaporizada. Para P3 e P4 até 90 % e para o P5 até 85 % da massa vaporizada. Estas percentagens são diferentes devido ao aumento de compostos pesados não voláteis presentes nos petróleos indo de P1 até P7 (ver Tabela 7).

Com isso, intervalos de 5 % em massa vaporizada com pontos centrais de 5 a 95% da massa vaporizada foram gerados a partir das curvas SD. Esses intervalos foram definidos no presente estudo como cortes de petróleo. Por exemplo, a primeira temperatura de ebulição experimental reportada após o ponto inicial de ebulição está relacionada com os primeiros 5 % de massa vaporizada. Este valor é considerado como a temperatura de ebulição média do corte de petróleo compreendido entre 2,5-7,5 % da massa vaporizada. Este procedimento permitiu dividir cada petróleo em 19 cortes entre 2,5 - 97,5 % da massa vaporizada. Com isso, a temperatura de ebulição média dos cortes é equivalente às reportadas pelas curvas SD. Para cobrir toda a curva de destilação mais dois intervalos foram definidos, um deles na faixa de 0 a 2,5 %, com centro em 1,25 % e outro intervalo de 97,5 a 100 % com centro em 98,75 %.

Para executar a interpolação de dados e calcular a temperatura no ponto central de 1,25 %, bem como para executar a extrapolação e calcular a temperatura de ebulição dos cortes não recuperados na destilação, uma equação polinomial de quinto grau foi utilizada para correlacionar as temperaturas experimentais com a massa vaporizada. O petróleo P5 obteve a menor taxa de massa recuperada pela destilação e, para este, a extrapolação dos dados de vaporização foi altamente sensível ao grau polinomial utilizado. Neste caso, foi utilizado um polinômio de terceiro grau. A decisão para usar um polinômio cúbico para este petróleo foi devido ao fato de polinômios de graus 4 e 5 renderem um valor extrapolado para 98,75 % que é inconsistente com a tendência exibida pelos outros quatro petróleos estudados, incluindo inclinações negativas na curva de destilação. No entanto, a extrapolação com a equação cúbica rendeu tendência similar às observadas experimentalmente para os outros petróleos.

A partir deste procedimento, os petróleos foram tratados como misturas multicomponentes cujas propriedades podem ser calculadas e representadas por meio das propriedades obtidas para os cortes. Utilizando as equações apresentadas por Riazi (2005) para calcular a temperatura de ebulição de misturas multicomponentes de fluidos de petróleo, esta propriedade foi calculada para cada um dos petróleos, de acordo com as Equações 3.1 a 3.3.

$$T_b = MeABP = (MABP + CABP)/2 \quad (3.1)$$

$$MABP = \sum_{i=1}^n x_{i,m} T_{b_i} \quad (3.2)$$

$$CABP = \left( \frac{1}{1,8} \right) \left[ \sum_{i=1}^n x_{i,v} (1,8T_{b_i} - 459,67)^{1/3} \right]^3 + 255,37 \quad (3.3)$$

em que *MeABP*, *MABP* e *CABP* são as abreviações para *Mean Average Boiling Point*, *Molal Average Boiling Point* e *Cubic Average Boiling Point*. Os subscritos *m* e *v* estão relacionados com as frações molares e volumétricas, respectivamente.

### 3.2.1.1. Correlações para massa molar, temperatura crítica e pressão crítica

A partir das densidades experimentais e dos dados de vaporização fornecidos pelas curvas SD, foram testados três diferentes conjuntos de correlações para a previsão da massa molar, temperatura crítica e pressão crítica dos petróleos, a saber, as correlações propostas por Riazi-Daubert (Eqs. 3.4 a 3.6), as propostas por Lee-Kesler (Eqs. 3.7 a 3.9) e as apresentadas por Winn (Eqs. 3.10 a 3.12).

$$M_{RD} = 42,965 \exp(2,097 \cdot 10^{-4} T_b - 7,78712S + 2,08476 \cdot 10^{-3} T_b S) T_b^{1,26007} S^{4,98308} \quad (3.4)$$

$$P_{c, RD} = 6,9575 \exp(-1,35 \cdot 10^{-2} T_b - 0,3129S + 9,714 \cdot 10^{-3} T_b S) T_b^{0,6791} S^{-0,6807} \quad (3.5)$$

$$T_{c, RD} = 35,9413 \exp(-6,9 \cdot 10^{-4} T_b - 1,4442S + 4,91 \cdot 10^{-4} T_b S) T_b^{0,7293} S^{1,2771} \quad (3.6)$$

$$M_{LK} = -12272,6 + 9486,4S + (8,3741 - 5,9917S)T_b + (1 - 0,77084S - 0,02058S^2)(0,7465 - 222,466/T_b) \cdot 10^7/T_b + (1 - 0,80882S + 0,02226S^2)(0,3228 - 17,335/T_b) \cdot 10^{12}/T_b^3 \quad (3.7)$$

$$\ln P_{c,LK} = 5,689 - 0,0566/S - (0,43639 + 4,1216/S + 0,21343/S^2) \cdot 10^{-3} T_b + (0,47579 + 1,182/S + 0,15302/S^2) \cdot 10^{-6} T_b^2 - (2,4505 + 9,9099/S^2) \cdot 10^{-10} T_b^3 \quad (3.8)$$

$$T_{c,LK} = 189,8 + 450,6S + (0,4244 + 0,1174S)T_b + (0,1441 - 1,0069S) \cdot 10^5 / T_b \quad (3.9)$$

$$M_w = 2,70579 \cdot 10^{-5} T_b^{2,4966} S^{-1,174} \quad (3.10)$$

$$P_{c,W} = 6,148341 \cdot 10^7 T_b^{-2,3177} S^{2,4853} \quad (3.11)$$

$$\ln T_{c,W} = -0,58779 + 4,2009 T_b^{0,08615} S^{0,04614} \quad (3.12)$$

em que  $S$  é a densidade (60/60 °F) e os subscritos  $RD$ ,  $LK$  e  $W$  referem-se a Riazi-Daubert, Lee-Kesler e Winn, respectivamente.

As Equações 3.4 a 3.12 são encontradas em Riazi (2005) e são recomendadas para serem aplicadas em hidrocarbonetos com massas molares compreendidas entre 70 e 700 g/mol, o que é aproximadamente equivalente a uma faixa de temperaturas de ebulição entre 30 e 600 °C. Supondo o fator de caracterização de Watson constante ( $K_w$ , Eq. 3.13) ao longo da curva de destilação, e a partir das temperaturas de ebulição fornecidas pela própria curva, a densidade pode ser calculada para qualquer corte de petróleo rearranjando-se a Equação 3.13. Vale ressaltar que a suposição do fator de caracterização de Watson constante pode levar erros de previsão para as densidades dos cortes geradas a partir da curva de destilação. No entanto, Chang (2012) relatou que desvios relativamente significativos só podem ser observados as extremidades curvas de destilação. Por esta razão, essa suposição pode implicitamente induzir a superestimar o teor de hidrocarbonetos aromáticos em cortes leves e, por consequência, superestimar o parâmetro de solubilidade desses cortes. Analogicamente também poderá induzir a subestimação de teor de hidrocarbonetos aromáticos em cortes pesados subestimando o parâmetro de solubilidade dos cortes pesados. O parâmetro de solubilidade dos cortes intermédios não deve ser muito impactado por esta simplificação.

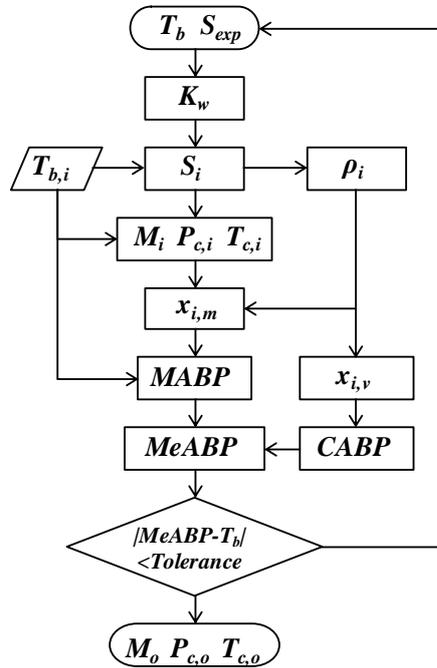
$$K_w = (1,8T_b)^{1/3} / S \quad (3.13)$$

### 3.2.1.2. Estratégia de cálculo

Um teste de destilação pode incluir medição da densidade em frações obtidas em diferentes volumes ou massas do destilado, mas muitas vezes esse dado não está disponível, como é o caso da destilação simulada. No entanto, esta informação é necessária para estimar a temperatura média de ebulição dos petróleos ( $MeABP$ , Eq. 3.1) e algumas propriedades de seus cortes, tais como a massa molar e as propriedades pseudocríticas. Contudo, uma aproximação razoável consiste em assumir fator de caracterização de Watson constante (Eq. 3.13) em toda a faixa de ebulição, o que equivale a considerar  $K_w$  igual para todos os cortes do mesmo petróleo e igual ao  $K_w$  do próprio petróleo. Portanto,  $K_w$  é usado para calcular a densidade de cada corte a partir de sua temperatura de ebulição média fornecida pelas curvas SD.

Em primeiro lugar, é necessário obter uma estimativa inicial para a temperatura de ebulição média do petróleo. Em seguida, uma vez que a densidade experimental 60/60 °F ( $S_{exp}$ ) está disponível,  $K_w$  pode ser calculado. Então, a partir da hipótese de  $K_w$  constante, a densidade de cada corte é estimada a partir de sua temperatura de ebulição média da cada corte (definido a cada 5 % em massa vaporizada) corresponde aos dados reportados pela própria curva de destilação simulada. Este procedimento fornece os dados que permitem calcular a massa molar e as propriedades pseudocríticas de cada corte de acordo com as Equações 3.4 a 3.12. Então, calculam-se as frações molares e volumétricas de cada corte na mistura e, conseqüentemente,  $MABP$  e  $CABP$  (Eqs. 3.2 e 3.3). Isso é feito de forma iterativa até que o critério de convergência ( $MeABP \approx T_b$ ) seja atendido. A partir desses dados, a massa molar e as propriedades pseudocríticas do próprio petróleo podem ser calculadas. A Figura 5 apresenta o fluxograma da estratégia de cálculo descrita.

Figura 5 - Fluxograma da estratégia de cálculo. Os subscritos *o* e *i* estão relacionados com o petróleo e os seus cortes, respectivamente.



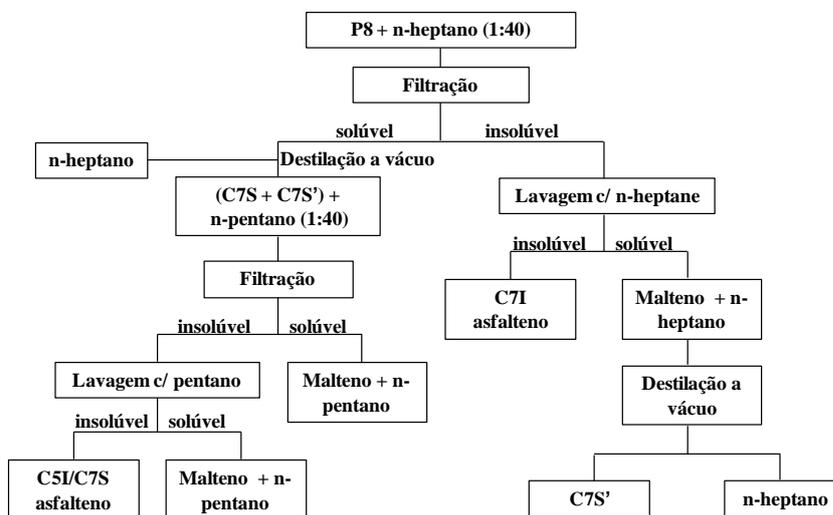
### 3.2.2. Modelos para parâmetro de solubilidade

Os parâmetros de solubilidade dos petróleos foram calculados a partir dos modelos mostrados pelas Equações 2.53 e 2.54, para o método padrão chamado de M1; já as Equações 2.24 a 2.28 se reportam aos modelos M2 a M6 e as Equações 2.33 a 2.36, para os modelos M7 a M10. De acordo com os dados fornecidos pelo CENPES, os petróleos P1, P2 e P3 não apresentaram flóculos de asfalto detectáveis por dispersão de luz. Portanto, foi necessária a adição de um petróleo de referência (P6) e a utilização da estratégia relacionada com a Equação 2.54 para o método pseudoexperimental M1. O método utilizado pelo CENPES é realizado a 25 °C. Esta temperatura potencialmente não afeta a validade da comparação com os outros nove modelos nos quais os parâmetros de solubilidade dos petróleos ( $\delta_{\text{óleo}}$ ) foram calculados a 20 °C, uma vez que a variação típica de parâmetros de solubilidade de hidrocarbonetos calculados a partir dos dados de entalpia de vaporização obtidos via DIPPR é de  $0,15 \pm 0,05 \text{ MPa}^{1/2}$ , para uma diferença de temperatura de 5 °C.

### 3.2.3. Extração sequencial dos asfaltenos a partir do petróleo: misturas sintéticas

Os métodos de separação e quantificação de asfaltenos descritos a seguir foram baseados do método padrão IP 143/90. Dessa forma, os asfaltenos foram floculados a partir da fase líquida por diluição da amostra P8 em n-heptano na proporção 1:40 v/v. A mistura foi aquecida sob refluxo durante uma hora a 100 °C e deixada em repouso durante 24 horas. Após este período, a mistura foi filtrada e o asfalto C7I (asfalto insolúvel em n-heptano) foi separado e lavado em um extrator *Soxhlet* com n-heptano. Em seguida, o n-heptano foi recuperado com destilação a vácuo e o asfalto C7I foi seco e armazenado a uma temperatura constante de 25° C. Outra fração de asfalto foi extraída a partir da amostra P8 desasfaltenado (“livre” da fração C7I) obtida a partir da extração C7I. O procedimento foi idêntico ao já descrito, exceto pelo fato de que n-pentano foi usado como floculante. Portanto, esta segunda fração compreende a fração de petróleo que é solúvel em n-heptano, porém insolúvel em n-pentano, sendo chamada de asfalto C5I/C7S. O fluxograma do método de extração é encontrado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma do método de extração dos asfaltenos C7I e C5I/C7S.



**Misturas sintéticas asfálticas.** Sete solventes foram utilizados para preparar misturas sintéticas do tipo solvente + asfalto: tolueno (TL) (Vetec,  $\geq 99,5\%$ ), p-xileno (XL) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), etil-benzeno (EB) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,5\%$ ), 1-metil-naftaleno (MNF) (Fluka,  $\geq 97\%$ ), ciclohexano (CCH) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), ciclohexanona (CH) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ) e tiofeno (TF) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ). As misturas do tipo solvente + C7I,

solvente + C5I/C7S e solvente + C7I + C5I/C7S foram homogeneizadas em banho ultrassônico durante 4 horas. Após repouso de 24 horas em temperatura controlada de 25 °C, as amostras foram analisadas em microscópio óptico para verificar a validade da premissa de ausência de flocos de asfalto nas misturas. Em todas as misturas a fração mássica de cada tipo de asfalto é igual a 0,005.

**Parâmetro de floculação a partir de dados de absorvância NIR.** A detecção do *IF* das misturas solvente + asfalto foi realizada por titulação utilizando espectroscopia de infravermelho próximo (*NIR*). Os espectros *NIR* foram registrados usando um espectrofotômetro *Bruker MPA* equipado com uma sonda de imersão de fibra óptica com caminho óptico de 5 mm. Durante as medições, a sonda foi imersa nas misturas com agitação contínua num frasco encamisado com temperatura constante e igual a 25° C. Em todas as medições foram utilizadas 7,0 g de mistura. O *IF* foi calculado a partir do valor mínimo de absorvância no comprimento de onda de  $6250\text{ cm}^{-1}$  (1600 nm), de acordo com o procedimento mencionado por Oh e Deo (2002). Neste ponto,  $\delta_M = \delta_{floc}$  e o parâmetro de solubilidade das misturas no qual o *IF* é atingido pode ser calculado de acordo com a Equação 2.53 ou 2.54. A adição de n-heptano foi controlada por uma bureta automática a uma taxa de adição de 0,05 ml/min.

#### 3.2.4. Parâmetro de floculação dos asfaltos em uma fase óleo

Como o valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand dos petróleos não é conhecido, não é possível utilizar as curvas de absorvância *NIR* para a obtenção do parâmetro de floculação dos asfaltos nos petróleos assim como descrito na Seção 3.2.3. Para isso, uma abordagem diferente foi adotada para se obter esta informação a partir dos petróleos. Fases óleo foram preparadas misturando-se massas predeterminadas de petróleo e de solvente (ou mistura de solventes) em razão mássica petróleo: solvente de 1:30, obtendo-se parâmetros de solubilidade de  $15,2\text{ MPa}^{1/2}$  (n-heptano puro) a  $18,2\text{ MPa}^{1/2}$  (tolueno puro). As fases óleo foram homogeneizadas por agitação magnética durante vinte minutos. Após repouso de trinta minutos, as amostras foram analisadas por microscopia óptica. Devido à alta taxa de diluição, o critério utilizado para determinar o aparecimento, ou não, dos primeiros flóculos de asfalto em uma determinada fase óleo foi por comparação visual com a mistura petróleo (a

mesma utilizada na fase em consideração) + tolueno em um microscópio óptico que, por definição, não apresenta asfaltenos agregados que possam ser detectados por esta técnica. Caso a presença de flóculos seja detectada, o parâmetro de floculação dos asfaltenos é assumido como o valor do parâmetro de solubilidade do solvente, pois o baixo percentual de petróleo nas misturas permite desprezar a sua contribuição para o valor do parâmetro de solubilidade da mistura.

### 3.2.5. Testes de compatibilidade

A compatibilidade entre dois petróleos foi investigada observando misturas binárias formadas pela adição dos petróleos P1, P2 ou P3 (para os quais não é possível identificar flóculos de asfalto em excesso de n-heptano) aos petróleos D ou E (para os quais é possível identificar flocos de asfalto em excesso de n-heptano) com intervalos de 10 % em massa sob agitação constante. Quando a fração mássica ( $x_w$ ) de P1, P2 ou P3 atingiu o valor de 0,9, o incremento de adição foi reduzido para o equivalente a  $x_w = 0,02$ . Após cada adição de n-heptano aguardou-se cinco minutos para homogeneização das misturas, então pequenas alíquotas eram retiradas e observadas em microscópio óptico. O procedimento foi repetido até a detecção de flóculos de asfalto ou até  $x_w$  dos petróleos P1, P2 ou P3 atingir 0,98. Todos os testes de compatibilidade foram realizados em condição ambiente de pressão e temperatura. A ausência de flóculos de asfalto foi adotada como critério para considerar dois petróleos como compatíveis, portanto, originando uma mistura estável, enquanto a sua presença indica que os mesmos são incompatíveis ou apresentam um limite de compatibilidade a partir do qual a mistura se torna instável.

### 3.3. **Equação de estado**

A equação de estado cúbica genérica, Equação 2.70, pode ser explicitada em  $P$  em função de  $v_m$  e  $T$  de acordo com a Equação 3.14.

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a(T)}{(v_m + \varepsilon b)(v_m + \sigma b)} \quad (3.14)$$

Esta equação pode ser escrita como um polinômio de terceiro grau em  $v_m$  quando a temperatura e a pressão são fixadas como se segue:

$$\begin{aligned} v_m^3 + v_m^2[b(\varepsilon + \sigma - 1) - RT/P] + v_m[b^2(\varepsilon\sigma - \varepsilon - \sigma) - RTb(\varepsilon - \sigma)/P + a(T)/P] \\ - b[\varepsilon\sigma(b^2 + RTb/P) + a(T)/P] = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

em que  $a(T) = a_c \cdot \alpha(T)$ .

A aplicação usual das Equações 3.14 ou 3.15 para um fluido qualquer requer valores numéricos para os parâmetros  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $a$  e  $b$ , e quaisquer outras alterações devem ser realizadas por meio da função de temperatura  $\alpha(T)$ . A abordagem mais convencional para parametrizar uma EEC é impor restrições numéricas sobre a equação de estado e determinar valores para os parâmetros que solucionem o sistema de equações resultante dessas restrições. Como a isoterma crítica apresenta um ponto de inflexão horizontal no ponto crítico, a restrição “clássica” é impor que a equação de estado cúbica respeite as seguintes condições matemáticas:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v_m} \right)_{T_c} = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v_m^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.16)$$

em que o subscrito  $c$  denota o estado crítico.

Alternativamente, as restrições impostas à EEC também podem ser definidas com um sistema de equações obtido formalmente a partir da expansão polinomial da EEC genérica. Como,  $v_m = v_c$ , para cada uma das três raízes no ponto crítico:

$$(v_m - v_c)^3 = 0 \quad (3.17)$$

$$v_m^3 - 3v_c v_m^2 + 3v_c^2 v_m - v_c^3 = 0 \quad (3.18)$$

Uma comparação termo a termo da Equação 3.15 escrita para as condições críticas com a Equação 3.18, fornece as equações para a obtenção dos parâmetros críticos  $a_c$  e  $b_c$ . Então, fazendo-se alguns rearranjos algébricos simples obtêm-se:

$$a_c = \frac{Z_c^3 - \varepsilon\sigma(B_c^3 + B_c^2)}{B_c} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.19)$$

$$b_c = \frac{-Z_c + 1}{\varepsilon + \sigma - 1} \frac{R T_c}{P_c} \quad (3.20)$$

em que,  $B_c = b_c P_c / R T_c$

Impondo a proibição de obtenção de propriedades críticas negativas a partir de valores de  $a_c$  e  $b_c$ , as seguintes restrições devem ser obedecidas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon + \sigma < 1, \text{ se } 3Z_c > 1 \\ \varepsilon + \sigma > 1, \text{ se } 3Z_c < 1 \\ Z_c^3 > \varepsilon\sigma(B_c^3 + B_c^2) \\ Z_c^3 - 3Z_c^2 B_c - B_c^2(\varepsilon + \sigma - \varepsilon\sigma) - B_c^3(\varepsilon + \sigma) = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.21a) \\ (3.21b) \\ (3.21c) \\ (3.21d) \end{array}$$

Em uma EEC de dois parâmetros, a resolução das Equações 3.19 a 3.21 acaba por impor não apenas valores para  $a_c$  e  $b_c$ , mas também impõe um valor único a  $Z_c$ . A fim de permitir que a equação proposta possa representar o fator de compressibilidade crítico experimental dependente da substância, deve-se permitir que mais um parâmetro além de  $a_c$  e  $b_c$  seja obtido a partir das equações críticas, o que qualifica a tratá-la como uma EEC de três parâmetros.

Para isso, propõem-se uma EEC de três parâmetros da mesma forma funcional como propuseram Schmidt-Wenzel (1980) (Eq. 2.72). Funções dependentes da substância do tipo  $\varepsilon = f(Z_c)$  e  $\sigma = f(Z_c)$  foram incluídas. A dependência do parâmetro de covolume ( $b$ ) com a temperatura também foi contabilizada. Assim, a EEC proposta assume a seguinte forma:

$$Z = \frac{v_m}{v_m - b(T)} - \frac{a(T)v_m}{RT[v_m^2 + v_m b(T)(\varepsilon + \sigma) + b(T)^2 \varepsilon\sigma]} \quad (3.22)$$

em que,  $a(T) = a_c \alpha(T)$  e  $b(T) = b_c \tau(T)$ .

As constantes presentes nas funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$  (ver Seções 2.4.2.2.3 e 3.3.1) foram ajustadas a partir de dados experimentais (ou pseudoexperimentais obtidos via DIPPR) de  $u$ ,  $\rho$ ,  $k_T$ ,  $\beta$  e  $\delta$ . Assim, propõe-se a parametrização da nova EEC somente com dados de sistemas monofásicos os quais podem ser obtidos somente a partir dos dados de densidade e velocidade do som desde que a capacidade calorífica a pressão constante esteja disponível, além da entalpia de vaporização (que é um dado de entrada para  $\delta$ ),

### 3.3.1. Funções $\alpha(T)$ e $\tau(T)$

O desempenho da EEC proposta nesta tese (Eq. 3.22) em correlacionar os dados de densidade, velocidade do som, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmico e parâmetro de solubilidade também foi avaliada em função da escolha da função  $\alpha(T)$ . Três foram testadas: a proposta por Soave (1972), a de Mathias-Copeman (1983) e a desenvolvida por Twu (1991). Uma breve revisão acerca dessas funções  $\alpha(T)$  pode ser observada na Seção 2.4.2.2.3.

Para introduzir o efeito da temperatura sobre o volume efetivo, a escolha de uma função  $\tau(T)$  foi realizada visando atender a três pré-requisitos: (1) aumentar com a temperatura, (2) apresentar uma taxa de variação com a temperatura menor que a do volume molar, ou seja,  $(\partial\tau/\partial T)_P/\tau < (\partial v_m/\partial T)_P/\tau$  e (3) apresentar valor unitário na temperatura crítica. A Equação 3.23, que é baseada no potencial de interação intermolecular de poço quadrado duplo (Chen; Kreglewski, 1977), atende a todos os critérios e foi escolhida para a modelagem.

$$\tau(T) = \left[ \frac{(1 - b_1 \cdot \exp(b_2/T))^3}{(1 - b_1 \cdot \exp(b_2/T_c))^3} \right] \quad (3.23)$$

em que,  $b_1$  e  $b_2$  são parâmetros ajustáveis.

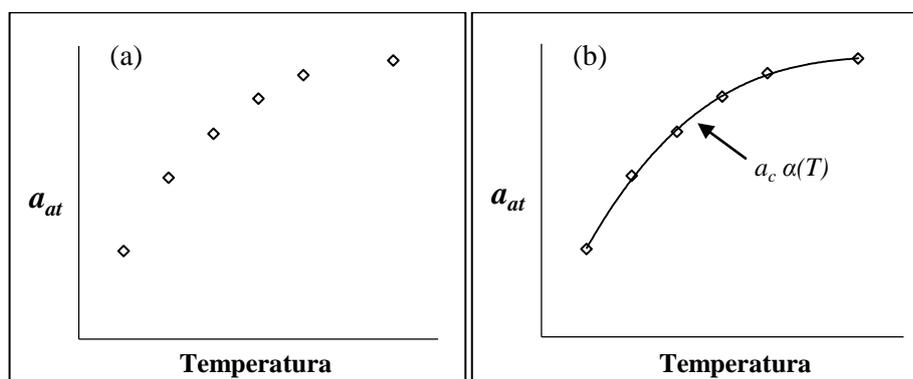
### 3.3.2. Propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado cúbica proposta e estimação dos parâmetros

A qualidade dos resultados fornecidos pela Equação 3.9 foi avaliada em função da minimização dos desvios de correlação de quatro propriedades termodinâmicas:  $\rho$ ,  $u$ ,  $k_T$ ,  $\beta$ , e  $\delta$ . A correlação dos dados de parâmetro de solubilidade foi realizada de forma indireta tomando como referência a Equação 2.50. Desta forma, a partir dos dados de entalpia de vaporização disponíveis na literatura (ou a partir dos obtidos via DIPPR) a energia interna residual “experimental” foi calculada. Com isto, a Eq. 3.22 correlaciona o parâmetro de solubilidade, a partir dos dados calculados de  $U^R$  como também do volume molar calculado pelo próprio modelo.

Inicialmente, testes de sensibilidade demonstraram que os resultados fornecidos a partir da Eq. 3.22 são muito sensíveis à forma funcional das funções  $a(T)$  e  $\tau(T)$ , bem como às estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis dessas funções. Devido a isto, no início das tratativas para o ajuste do modelo, duas rotinas de cálculo foram desenvolvidas. A primeira foi desenvolvida com o software *Mathcad* utilizando-se a função *Minerr*, que é uma ferramenta dedicada para a obtenção de soluções aproximadas de sistemas de equações lineares e não lineares, em que as funções  $a(T)$  e  $b(T)$  foram substituídas por constantes as quais foram tratadas como parâmetros ajustáveis da Eq. 3.22.

Como um exemplo, para uma dada substância qualquer para a qual se possua dados de  $\rho$ ,  $u$ ,  $k_T$ ,  $\beta$ , e  $\delta$  em 6 temperaturas diferentes, 6 constantes que inferem sobre os valores de  $a(T) = a_c \cdot a(T)$  e mais 6 para  $b(T) = b_c \cdot \tau(T)$  (parâmetro atrativo aparente,  $a_{at}$ , e parâmetro repulsivo aparente,  $b_{rp}$ ) foram estimados para tentar correlacionar os dados experimentais. Nesta etapa, todas as derivadas que envolvem o cálculo das funções termodinâmicas foram calculadas numericamente. Assim, desde que apresentassem baixos erros de correlação, a partir dos gráficos  $a_{at}$  vs.  $T$  e  $b_{rp}$  vs.  $T$ , as estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis das funções  $a(T)$  (Soave, 1972, Twu *et al.*, 1991 ou Mathias e Copeman, 1983) e  $b(T)$  (Chen; Kreglewski, 1977) foram obtidos em função da minimização dos desvios com relação aos valores obtidos por  $a_{at}$  e  $b_{rp}$ . A Figura 7 mostra graficamente de forma generalizada este procedimento.

Figura 7 - (a) Parâmetro atrativo aparente ( $a_{at}$ ) vs. temperatura. (b) Ajuste da função  $a_c \cdot \alpha(T)$  a partir dos dados de  $a_{at}$  vs. temperatura.



Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 7 (a), genericamente, os valores de  $a_{at}$  inferem sobre os valores ótimos para funções  $a_c \cdot \alpha(T)_{Soave}$ ,  $a_c \cdot \alpha(T)_{Twu}$  ou  $a_c \cdot \alpha(T)_{M-C}$ , enquanto que a linha contínua da Figura 7 (b) representa, genericamente, as curvas das funções  $a_c \cdot \alpha(T)_{Soave}$ ,  $a_c \cdot \alpha(T)_{Twu}$  ou  $a_c \cdot \alpha(T)_{M-C}$ , ajustada sobre os pontos  $a_{at}$  vs. Temperatura. A partir desse procedimento, garantiram-se estimativas iniciais adequadas para as funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$ .

Em adição, os valores estimados de  $\varepsilon$  e  $\sigma$  devem respeitar as restrições impostas pelo sistema de equações 3.21. Este procedimento foi repedido individualmente para 32 substâncias orgânicas puras (16 alcanos, 2 alcenos, 4 aromáticos, 4 ésteres e 6 éteres). Nessa etapa, três diferentes métodos numéricos foram testados para a estimação dos parâmetros: Levenberg-Marquardt, gradiente conjugado e quasi-Newton.

A partir das estimativas iniciais para os parâmetros ajustáveis das funções  $a(T)$  e  $b(T)$  e das constantes  $\varepsilon$  e  $\sigma$ , a segunda estratégia foi desenvolvida no software *Scilab* adotando-se o critério de minimizar o somatório quadrático dos erros residuais divididos pelas incertezas experimentais das propriedades de interesse, conforme a Equação 3.24.

$$Fobj = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \left( \frac{prop_{exp} - prop_{calc}}{\sigma_{exp j}} \right) \right]_j^2 \quad (3.24)$$

em que,  $Fobj$  é a função objetivo a ser minimizada,  $prop_{exp}$  é o valor de referência obtido na literatura ou via DIPPR,  $prop_{calc}$  é valor da propriedade de interesse calculada a partir da equação de estado proposta nesta tese,  $n$  é o número de propriedades avaliadas,  $m$  é o número de dados experimentais de cada propriedade e  $\sigma_{exp}$  é a desvio padrão dos dados experimentais.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta Seção serão apresentados e discutidos os resultados relacionados aos objetivos desta tese descritos nas Seções 1 e 1.1. Em adição, medições experimentais de dados calorimétricos em petróleos, etapa que a princípio não estava prevista no cronograma de execução do projeto de doutorado, é discutida no Apêndice A. Também os resultados e discussão acerca da obtenção da velocidade do som e da densidade de hidrocarbonetos complexos com o foco em prever o parâmetro de solubilidade dessas substâncias são apresentados separadamente no Apêndice B.

### 4.1. Parâmetro de floculação crítico e modelagem do comportamento de solubilidade dos asfaltenos via equação de Flory-Huggins

No início das tratativas dos estudos contidos nesta tese, uma investigação sobre a suposição da existência de um parâmetro de solubilidade crítico no qual os asfaltenos floculam se fez necessário, visto ser esta a principal premissa do atual modelo de previsão de estabilidade e compatibilidade atualmente utilizado no Brasil, além disso, existem dados conflitantes na literatura acerca desse tema (Andersen, 1999; Buckley *et al.*, 2007). De fato, essa investigação revelou dados importantes que renderam a publicação no periódico científico *Fuel* com o título: “*Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: experimental and modeling*” (Santos *et al.*, 2017a), o qual é apresentado na íntegra no Apêndice C. Dessa forma, a discussão apresentada para esta etapa será realizada sucintamente de forma a expor esta problemática e sua relação com a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos. Também serão apresentados os principais aspectos relacionados com a modelagem dos resultados via modelos de solubilidade (descritos na Seção 2.4.2.1).

No trabalho supracitado, foram apresentadas ratificações experimentais relacionadas ao pressuposto da existência de um valor de parâmetro de solubilidade crítico no qual os asfaltenos floculam, o qual é chamado de parâmetro de floculação ( $\delta_{floc}$ ). Como já detalhado na Seção 2.3.6, essa informação é crucial para se avaliar a qualidade dos resultados de previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos brasileiros, bem como para se estabelecer

adequadamente o limite de compatibilidade entre petróleos, solventes e aditivos. O  $\delta_{floc}$  foi investigado tanto em petróleos como em misturas sintéticas de asfalto de origem brasileira + solventes apolares, polares e/ou associativos. Nessas misturas o asfalto foi considerado como o soluto.

Como resultado, a hipótese básica do pressuposto do parâmetro de solubilidade crítico foi verificada tanto em petróleos brasileiros (pós e pré-sal) quanto nas misturas sintéticas apolares do tipo asfalto + solvente. A partir dos resultados, propõe-se uma modificação do parâmetro de floculação universal ( $\delta_{floc}$ ) utilizado como dado de entrada para calcular o parâmetro de solubilidade dos petróleos brasileiros. O novo valor proposto é de  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ .

Além disso, a partir dos dados de estabilidade de duas frações pesadas - chamadas de asfalto C7I e asfalto C5I/C7S - obtidas de uma mesma amostra de resíduo de destilação atmosférica (P8, Tabela 7) em misturas do tipo tolueno + n-heptano + asfalto, demonstrou-se que o valor do  $\delta_{floc}$  pode variar em até  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  a depender da proporção entre os tipos de asfaltos na mistura, portanto, no limite, o parâmetro de floculação dos petróleos que não possuem a fração C7I é  $15,8 \text{ MPa}^{1/2}$ .

Como uma das premissas da existência de um parâmetro floculação crítico universal é que, independentemente da composição do petróleo, a fração menos solúvel dos asfaltos tende a flocular no mesmo valor de parâmetro de solubilidade, a partir desses resultados foi possível avaliar que, idealmente, o estudo da estabilidade da porção menos solúvel dos asfaltos deve ser conduzido levando-se em consideração a distribuição das espécies nessa fração. Por outro lado, estudos anteriores (Wiehe; Kennedy, 2000) apontaram que a existência de um  $\delta_{floc}$  universal é válida desde que não existam espécies complexantes no meio, como, por exemplo, moléculas que possuem atividade interfacial como surfactantes anfifílicos. Uma vez que resinas possuem forte caráter anfifílico (Acevedo et al., 2004), e supondo que o corte C5I/C7S possua tal característica, é possível supor que interações coloidais não existentes na amostra P8 (pois essa amostra possui  $\delta_{floc} = 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ , ver Tabela 8) sejam o efeito dirigente da estabilização do corte C7I. Assim, para petróleos, a hipótese de um  $\delta_{floc}$  universal é uma aproximação válida.

Na Tabela 8 são encontrados os parâmetros de floculação observados experimentalmente para os petróleos P4, P5, P7 e P8 (petróleos A a D, Apêndice C), bem como o parâmetro de solubilidade desses petróleos estimados a partir do método pseudoexperimental M1 (Eq. 2.53).

Tabela 8 -  $\delta_{floc}$  e parâmetro de solubilidade ( $\delta_{oleo}$ ) previsto para os petróleos P4, P5, P7 e P8 a partir do método experimental M1.

Petróleo	$\delta_{floc}$ (MPa) <sup>1/2</sup>	M1 (MPa) <sup>1/2</sup>
P4	16,8 ± 0,06	19,0 ± 0,1
P5	16,7 ± 0,06	18,4 ± 0,1
P7	16,8 ± 0,06	19,2 ± 0,1
P8	16,8 ± 0,06	21,3 ± 0,2

No Apêndice C, os resultados contidos na Tabela 8 foram comparados com os obtidos com três outros modelos semiquantitativos disponíveis na literatura (Eqs. 2.33, 2.34 e 2.35). A comparação mostrou que há concordância entre os valores encontrados, o que aponta para o fato de que a revisão do valor do  $\delta_{floc}$  não requer mudanças marcantes em alguns modelos disponíveis na literatura.

Como resumo dos resultados alcançados tanto em petróleos quanto nas misturas asfalteno + solvente, observou-se que ambos os fluidos apresentam os mesmos valores de  $\delta_{floc}$ , ou seja, misturas do asfalteno extraído do resíduo de destilação a vácuo (P8) em solventes conduz aos mesmos valores observados nos petróleos estudados, indicando claramente que o valor encontrado não é apenas um parâmetro válido para aquele asfalteno em solventes puros. Este fato reforça a pertinência em modelar a floculação como reversível, o que estimulou a continuar trabalhando com a hipótese de equilíbrio e, portanto, termodinâmica de soluções. Por outro lado, também foi observado que a mistura de dois diferentes cortes de asfaltenos (obtidos a partir da diferença de solubilidade em solventes parafínicos) pode afetar o valor do parâmetro de solubilidade no qual a fração menos solúvel dos asfaltenos flocula, indicando que interações coloidais possuem papel relevante na estabilização dos asfaltenos.

Já os chamados modelos de solubilidade (Eq. 4.1) requerem basicamente duas contribuições para o cálculo do coeficiente de atividade: uma combinatorial, que contabiliza as diferenças em tamanho das moléculas do solvente e do soluto, e uma residual, ou energética, que contabiliza as diferentes interações energéticas entre essas moléculas.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (4.1)$$

Apesar de divulgado na literatura que os modelos de solubilidade não descrevem qualitativamente ou quantitativamente o comportamento de solubilidade dos asfaltenos em

misturas sintéticas (Dechaine *et al.*, 2011), os estudos realizados nesta tese apontaram que é possível fazer isso, desde que se considerem algumas modificações já presentes na literatura, porém, propostas em diferentes trabalhos tanto para o termo combinatorial quanto para o termo residual.

Para a formulação do problema, nesta tese, a floculação dos asfaltenos é tratada como um problema de ELL, onde os asfaltenos (componente 2) se separam formando uma fase líquida densa pura. Então, a partir da condição de isofugacidade, a condição de equilíbrio é descrita pela seguinte relação termodinâmica:

$$f_2^{floc} = \gamma_2 x_2 f_2^\circ = f_{solução}^2 \quad (4.2)$$

em que  $f_2^{floc}$  é a fugacidade do asfalto no líquido denso,  $\gamma_2$  é o coeficiente de atividade do asfalto na fase líquida referente a  $f_2^\circ$ , que é a fugacidade do asfalto no estado padrão de referência como líquido puro e  $x_2$  é a fração molar do asfalto na fase líquida.

No entanto, uma importante modificação foi proposta a partir do usual tratamento do problema do ELL; interações coloidais do tipo asfalto-asfalto foram levadas em consideração implicitamente pelo modelo, portanto, essa modificação deve ser comentada. A noção física da agregação dos asfaltenos que está implícita no modelo de solubilidade utilizado nesta tese é de que o asfalto floculado é uma entidade coloidal, pois é assumido que, ainda que os asfaltenos presentes nas diferentes fases existam como um líquido na temperatura do sistema, o arranjo molecular dos mesmos nas diferentes fases são diferentes, e, portanto, possuem propriedades físico-químicas distintas. Um dos efeitos imediatos dessa consideração é que os valores das fugacidades dos asfaltenos puros nas diferentes fases não são iguais e devem ser levadas em consideração nos cálculos do ELL.

A partir da premissa adotada, e uma vez que o estado de referência dos asfaltenos é independente da composição da fase líquida, o valor da razão  $f_2^{floc} / f_2^\circ$  também deve ser independente da composição da fase líquida. Esse argumento foi utilizado para definir a estratégia adotada para o ajuste do modelo e minimização da função objetivo. Assim, a partir dos dados experimentais de solubilidade dos asfaltenos em quatro diferentes misturas, a função objetivo  $(f_i^{floc} / f_i^\circ)_{max} / (f_{j \neq i}^{floc} / f_{j \neq i}^\circ)_{min}$  foi minimizada (deveria ser igualada à unidade) tendo como parâmetro ajustável somente o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos. A partir disso, os modelos foram avaliados tanto devido à capacidade de minimizar a função

objetivo quanto a partir da coerência física apresentada pelos valores de parâmetro de solubilidade previstos para os asfaltenos.

Dentro desse contexto, se verificou que a modificação proposta por Kikic (1980) a partir do termo combinatorial do modelo UNIFAC (o qual inclui o termo combinatorial de Flory-Huggins - Eq. 4.3) aliada à substituição do parâmetro de solubilidade de Hildebrand pelo parâmetro de solubilidade de Hansen no termo residual, como apresentado por Lindvig *et al.*, (2002) (Eq. 4.5) (FHK + HS, Tabela 9), fornece excelentes resultados, tanto qualitativos quanto quantitativos, melhorando significativamente o desempenho desses modelos, inclusive preditivo, mesmo quando efeitos polares e de ligação de hidrogênio estão presentes, uma vez que parâmetro de solubilidade de Hansen contabiliza tais efeitos.

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\omega_2}{x_2} + 1 - \frac{\omega_2}{x_2} + \chi_{12} \phi_1^2 \quad (4.3)$$

em que  $\omega =$

$$\omega_2 = \frac{x_2 r_2^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (4.4)$$

$$\chi_{12} = \alpha \frac{v_{m,i}}{RT} \left[ (\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + 0,25(\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + 0,25(\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \right] \quad (4.5)$$

Na Tabela 9 encontram-se os resultados de previsão do parâmetro de solubilidade de Hansen dos asfaltenos C7I obtidos com três diferentes combinações da Equação 4.1. Os dados de entrada foram obtidos a partir de quatro diferentes misturas (tolueno + C7I, p-xileno + C7I, etil-benzeno + C7I e 1-metil-naftaleno + C7I) ambas tituladas com n-heptano até o ponto de início de floculação dos asfaltenos (*IF*), momento em que se obtêm os dados do ELL das misturas. Também são apresentados os valores das funções objetivo, como também os valores máximos e mínimos das razões de fugacidades. Vale ressaltar que a Tabela 9 pode ser considerada como uma errata da Tabela 5 encontrada no Apêndice C. A necessária correção desses dados já foi reportada à edição do periódico científico *Fuel*.

Tabela 9 - Parâmetros de solubilidade de Hansen do asfalteno C7I, valor da função objetivo ( $FO$ ) e valores máximos e mínimos da razão de fugacidade na condição de ELL do sistema asfalteno C7I/solvente previstos por diferentes combinações de modelos de solubilidade.

Modelo	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$FO$	$(f_i^{floc} / f_i^\circ)_{maximum}$	$(f_{j \neq i}^{floc} / f_{j \neq i}^\circ)_{minimum}$
RS + HS	16,1	0,0	0,0	1,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
FH + HS	16,7	0,0	1,4	1,7	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$7,58 \cdot 10^{-6}$
FHK + HS	16,116	0,242	0,716	1,0	$1,772493101008 \cdot 10^{-4}$	$1,772493101005 \cdot 10^{-4}$

RS = solução regular, HS = parâmetro de solubilidade de Hansen, FH = Flory-Huggins, FHK = Flory-Huggins-Kikic.

De fato, o modelo FHK + HS além de correlacionar com precisão os dados de floculação dos asfaltenos obtidos experimentalmente a partir de quatro diferentes misturas, ainda forneceu valores de parâmetro de solubilidade para asfalteno compatíveis com dados publicados por Aguiar *et. al.*, (2013), que reportaram  $\delta_{asfalteno} = 16,4 \text{ MPa}^{1/2}$  obtido experimentalmente por meio de ensaios calorimétricos para asfaltenos de origem brasileira.

Em seguida, a partir do ajuste do modelo FHK + HS com os procedimentos adotados para se compor a Tabela 9, excelentes resultados preditivos de floculação de asfalteno foram atingidos nas misturas ciclohexano + C7I, tiofeno + C7I e ciclohexanona + C7I, todas tituladas com n-heptano. Nesta etapa, o modelo foi utilizado de forma preditiva a fim de fornecer a quantidade de n-heptano necessária para se atingir a condição do ELL dessas três misturas. Esse teste de avaliação do desempenho preditivo do modelo foi especialmente interessante devido ao fato (i) da mistura ciclohexano + C7I ser incompatível, portanto, o modelo não deveria apresentar solução física para o volume de n-heptano que corresponde à equação de ELL, (ii) efeitos polares e de associação podem ser relevantes na interação C7I-solvente e (iii) os valores de  $\delta_{floc}$  observados nas misturas tiofeno + C7I e ciclohexanona + C7I são os valores extremos considerando todas as misturas avaliadas, sendo 17,4 e 16,5  $\text{MPa}^{1/2}$ , respectivamente.

Como resultado, o modelo FHK + HS previu uma solução não física para o volume de n-heptano necessário para a floculação dos asfaltenos na mistura ciclohexano + C7I. Já para as misturas ciclohexanona + C7I e tiofeno + C7I o modelo apresentou erro de previsão de 0,1 e 0,4  $\text{MPa}^{1/2}$ , respectivamente. Esses resultados são robustos, uma vez que modelos do tipo FH são considerados de pouca capacidade preditiva, especialmente para o caso de solventes polares e solventes com potencial para formação de interações associativas. Portanto, esses

resultados provam que uma análise sistemática de diferentes modificações já propostas na literatura para esse tipo de modelo pode aumentar significativamente sua capacidade preditiva. Além disso, como um dos principais dados de entrada do modelo de FH é o volume molar, testes de sensibilidade sobre uma ampla faixa de valores de volume molar atribuído ao asfalto (calculado como uma razão entre a massa molar e a densidade) foram realizados. Os resultados mostraram que o modelo proposto possui robusto desempenho dentro de uma ampla faixa de valores de massa molar (entre 1 e 20 kmol/kg) atribuídos aos asfaltos C7I.

Contudo, para o entendimento mais aprofundada dos métodos e procedimentos adotados para obtenção do valor do parâmetro de floculação crítico dos asfaltos em petróleos brasileiros e sua validade para utilização na modelagem do parâmetro de solubilidade de petróleos, bem como as modificações propostas para a utilização do modelo de Flory-Huggins para a modelagem da floculação dos asfaltos em misturas sintéticas, é recomendado à leitura do Apêndice C.

#### **4.2. Comparação entre o método pseudoexperimental para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos com outros modelos disponíveis na literatura: o estado da arte**

Nesta etapa, os resultados de previsão obtidos a partir do método experimental apresentado na Seção 4.1 são comparados aos obtidos com nove modelos disponíveis na literatura; dos quais seis requerem dados de vaporização como entrada. Os outros três modelos propõem diferentes correlações entre parâmetro de solubilidade e índice de refração, °API e a densidade. Os petróleos P1 a P5 (petróleos A a E, Apêndice D) foram escolhidos para esta etapa.

A partir dos dados extraídos da curva de destilação simulada, os petróleos podem ser tratados como uma mistura multicomponente (ver Seção 3.2.1). Dessa forma, admitindo-se a aditividade volumétrica, o parâmetro de solubilidade dos petróleos ( $\delta_{oleo}$ ) pode ser calculado como uma média ponderada pela fração volumétrica dos pseudocomponentes pertencentes ao petróleo (cortes de petróleo obtidos a partir da curva de destilação) de acordo com a Equação 4.6.

$$\bar{\delta}_{\text{óleo}} = \sum_i^n \varphi_i \delta_{\text{óleo},i} \quad (4.6)$$

em que  $\varphi_i$  e  $\delta_{\text{óleo},i}$  são as frações volumétricas e parâmetros de solubilidade de cortes de petróleo, e  $n$  é a quantidade de cortes.

Assim, os modelos relacionados na Seção 3.2.2 foram avaliados tanto com relação a sua robustez, tendo como referência os valores obtidos a partir do método pseudoexperimental M1, quanto com relação à previsão da hipótese de aditividade volumétrica para o parâmetro de solubilidade de misturas, ou seja, o parâmetro de solubilidade previsto para um petróleo específico foi confrontado com o valor obtido a partir da média ponderada pela fração volumétrica dos seus cortes gerados a partir da curva de destilação simulada. Além disso, também foi avaliada a coerência dos modelos em prever adequadamente a relação entre o parâmetro de solubilidade de 21 cortes de petróleo (gerados para cada um dos petróleos P1 a P5, a partir de suas respectivas curvas de destilação simulada - curvas SD) calculados a 20 °C e suas respectivas temperaturas de ebulição.

Dentro desse contexto, averiguou-se que uma forma eficaz de realizar uma análise quantitativa auxiliar da robustez dos modelos quanto à qualidade da previsão do parâmetro de solubilidade tanto dos petróleos quanto dos seus respectivos cortes pôde ser estabelecida partir dos seguintes testes: (i) prever com precisão os dados experimentais de compatibilidade entre misturas binárias de petróleos a partir de um modelo de compatibilidade de petróleos baseado em dados de parâmetro de solubilidade, (ii) observar a correlação entre parâmetro de solubilidade de cortes de petróleo versus suas respectivas temperaturas de ebulição, (iii) verificar a hipótese de aditividade volumétrica para o parâmetro de solubilidade e (iv) atentar para a previsão de propriedades assintóticas, como a entalpia de vaporização mássica.

Assim, nas Seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 serão apresentados os aspectos principais relacionados a uma análise crítica do estado da arte relacionado à previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos, assim como os principais aspectos relacionados aos testes supracitados (i) a (iv). A partir dessa análise, os valores obtidos com o método pseudoexperimental apresentado na Seção 4.1 para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos a partir de dados experimentais de floculação de asfalto também foram avaliados criticamente.

Com os resultados atingidos com os estudos apresentados na Seção 4.2 foi produzido o artigo científico intitulado: “*Solubility parameter of Brazilian crude oils by an experimental flocculation method and several models: implications for oil cuts and asphaltene stability*”.

Esse artigo está submetido no periódico *Journal of Petroleum Science and Engineering*, o qual se encontra no Apêndice D. Então, as discussões apresentadas nas Seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 se somam ao trabalho supracitado e, portanto, no Apêndice D podem ser encontradas complementares às desta Seção.

#### 4.2.1. Comparação do método experimental M1 com modelos disponíveis na literatura para a previsão o parâmetro de solubilidade dos petróleos

A Tabela 10 (Apêndice D, Tabela 3) mostra os  $\delta_{\text{óleo}}$  em  $\text{MPa}^{1/2}$  estimados a partir do método experimental M1 e dos modelos M2 a M10 (Eqs. 2.24-2.28, 2.33-2.36, 2.53 e 2.54), e a diferença entre o máximo e o mínimo  $\delta_{\text{óleo}}$  previsto para cada petróleo ( $\Delta$ ). Os valores máximos e mínimos do valor previsto para  $\delta_{\text{óleo}}$  para um mesmo petróleo a partir de M1 a M10 estão destacados em itálico na Tabela 10.

Tabela 10 -  $\delta_{\text{óleo}}$  em  $\text{MPa}^{1/2}$  a 20 °C a partir do método M1 e dos modelos M2 a M10, e a diferença entre o máximo e o mínimo  $\delta_{\text{óleo}}$  previsto para cada petróleo ( $\Delta$ ).

Petróleo	M1 <sup>a</sup>	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	$\Delta$
P1	<i>17,8</i>	17,4	17,3	17,3	16,9	16,6	<i>16,0</i>	16,1	16,5	16,3	1,8
P2	16,7	<i>16,9</i>	16,8	16,9	16,5	<i>16,0</i>	16,2	16,2	16,2	16,1	0,9
P3	<i>17,3</i>	<i>17,3</i>	<i>17,3</i>	<i>17,3</i>	16,9	16,6	<i>16,0</i>	16,1	16,5	16,3	1,3
P4	<i>19,0</i>	18,2	18,0	18,1	17,4	17,1	<i>16,0</i>	16,3	17,4	16,9	3,0
P5	18,7	19,2	19,2	20,1	18,4	17,6	<i>16,4</i>	16,8	<i>20,1</i>	18,8	3,7

<sup>a</sup> Estimado a 25 °C.

De acordo com a Tabela 10, a princípio, todos os modelos testados fornecem resultados concordantes com valores típicos de parâmetros solubilidade já reportados para petróleos (Verdier; Andersen 2005; Ramos *et al.*, 2013), o que dificulta a avaliação da qualidade de resultados. No entanto, a partir do valor do parâmetro de floculação dos asfaltenos definido experimentalmente na Seção 4.1, pode-se afirmar que os modelos M5 a M10, os quais fornecem  $\delta_{\text{óleo}} \leq 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$  para uma ou mais amostras de petróleo, possuem alta possibilidade de estarem gerando valores subestimados. Já os modelos M2, M3 e M4 preveem  $\delta_{\text{óleo}} \geq 16,8 \text{ MPa}^{1/2}$  para todas as amostras analisadas, indicando que esses modelos

possuem rendimento superior aos demais e, como pode observado a partir da Tabela 10, próximos aos valores pseudoexperimentais obtidos com método M1.

Na Seção 4.2.2 e no Apêndice D (Seção 3.2) é mostrado que a qualidade da previsão de compatibilidade e estabilidade das misturas de petróleos é uma função da escolha do modelo utilizado para previsão do  $\delta_{\text{óleo}}$ .

#### 4.2.2. Testes de compatibilidade

A partir do método pseudoexperimental M1 (Seção 2.3.6) é possível prever o limite de compatibilidade entre dois petróleos conforme a Equação 2.53 reescrita a seguir para o caso da mistura binária entre petróleos, como segue:

$$\delta_{\text{floc}} = \delta_{\text{óleo1}}\varphi_1 + (1 - \varphi_1)\delta_{\text{óleo2}} \quad (4.7)$$

Como  $\delta_{\text{floc}}$  é uma constante universal para uma classe de petróleos e, assim, tendo um valor “universal” para petróleos brasileiros, sendo  $\delta_{\text{óleo1}}$  e  $\delta_{\text{óleo2}}$  previamente conhecidos, e considerando que um dos petróleos possua parâmetro de solubilidade abaixo do  $\delta_{\text{floc}}$ , o limite de compatibilidade pode ser estabelecido a partir do valor de  $\varphi_i$ , desde que ao menos um dos petróleos contenha asfalto. Também se percebe que este método pode ser facilmente estendido para o caso de misturas multicomponentes (p. ex., Eq. 2.54).

Para se determinar o limite de compatibilidade volumétrico entre dois petróleos, foram investigadas misturas binárias do tipo petróleo “sem asfalto” (P1, P2 ou P3) + petróleo “com asfalto” (P4 ou P5) de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.5. Como resultado, através da observação das misturas com um microscópio óptico, todas as misturas binárias de petróleos foram classificadas como estáveis e compatíveis, isto é, não foram identificados flóculos de asfaltos por microscópio óptico em quaisquer misturas e em qualquer proporção. Desta forma, a partir do valor de parâmetro de flocação dos asfaltos proposto por este estudo, fica estabelecido que a robustez do valor previsto para o parâmetro de solubilidade de petróleos ou misturas que possuem asfalto C7I (para o caso de petróleos ou misturas estáveis) por um determinado modelo pode ser inferida pela constatação de que o

valor previsto para essa propriedade não é inferior ao valor do parâmetro de floculação experimentalmente observado, ou seja, não pode ser inferior a  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ .

A Tabela 11 mostra a previsão do limite de compatibilidade das misturas binárias do tipo (P1, P2 ou P3) + P5 a partir da Equação 4.7, utilizando como dados de entrada os  $\delta_{\text{óleo}}$  mostrados na Tabela 10. Uma vez que todas as misturas binárias são estáveis em qualquer proporção, percebe-se a partir da Tabela 11 pôde-se verificar a qualidade dos valores previstos para  $\delta_{\text{óleo}}$  em função da previsão dos dados experimentais de compatibilidade entre misturas binárias a partir de um modelo de compatibilidade entre petróleos baseado em dados de parâmetro de solubilidade - teste (i). Portanto, baseado tanto nos resultados experimentais de compatibilidade quanto no valor do  $\delta_{\text{floc}}$ , os valores do parâmetro de solubilidade das misturas ( $\delta_{\text{mistura}}$ ) não devem ser inferiores a  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$  ( $\delta_{\text{floc}}$ ) para que a estabilidade da mistura seja corretamente prevista.

Tabela 11 - Fração volumétrica prevista do petróleo P5 para garantir a estabilidade de misturas binárias com os petróleos P1, P2 e P3.

Petróleo	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
P1	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	0,20	Nc	Nc	0,08	0,20
P2	Tc	Tc	Tc	Tc	0,84	0,50	Nc	Nc	0,15	0,26
P3	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	0,20	Nc	Nc	0,08	0,20

Tc = Totalmente compatível. Nc = Não compatível.

Dessa forma, além do método M1, os modelos M2, M3 e M4, previram corretamente a compatibilidade de todas as misturas e em qualquer proporção. Já o modelo M5 prevê resultados compatíveis com os experimentais para as misturas P1 + P5 e P3 + P5, enquanto que erroneamente prevê o limite de 84 % em volume de P5 na mistura P2 + P5. Os modelos M6, M9 e M10 preveem que deve existir um valor crítico da fração volumétrica do petróleo P5 a partir do qual as misturas binárias tornar-se-iam instáveis e, portanto, apresentariam problemas de deposição de asfalto, fato que contradiz as observações experimentais em todas as misturas avaliadas. Os modelos M7 e M8 obtiveram as piores performances, pois, baseados no valor limite de floculação dos asfaltenos ( $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ), esses modelos preveem que todas as amostras em questão são incompatíveis em qualquer proporção.

Desta forma, fica estabelecido que a previsão de compatibilidade entre petróleos a partir de dados de parâmetro de solubilidade é fortemente influenciada pelo modelo utilizado

para a previsão do  $\delta_{\text{óleo}}$ . Resultados análogos referentes às misturas (P1, P2 ou P3) + P4 podem ser encontrados no Apêndice D (Tabela 5).

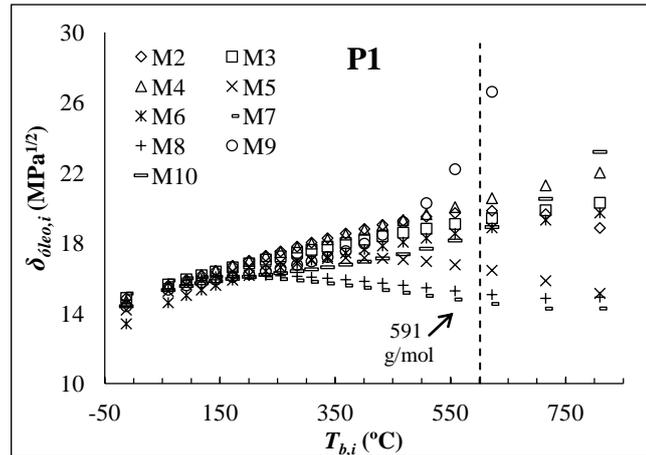
#### 4.2.3. Parâmetro de solubilidade de cortes de petróleo a partir de dados de destilação simulada

Apenas os modelos que utilizam a temperatura de ebulição e a densidade como dados de entrada, ou propriedades que podem ser estimadas a partir destas, foram selecionados para executar esta etapa. Por conseguinte, os modelos M2 a M10 foram utilizados e os parâmetros de solubilidade foram calculados de acordo com os procedimentos descritos nas Seções 3.2.1, 3.2.1.1 e 3.2.1.2. Em geral, o resultado esperado é o aumento do parâmetro de solubilidade dos cortes a 20 °C ( $\delta_{\text{óleo},i}$ ) com o aumento da temperatura de ebulição do corte ( $T_{b,i}$ ) devido ao enriquecimento com parafinas de massa molar elevada e hidrocarbonetos poliaromáticos, já que ambos possuem elevadas temperaturas de ebulição e valores de parâmetro de solubilidade maiores que de hidrocarbonetos tipicamente encontrados nos cortes leves e intermediários, respectivamente. Portanto, pôde-se aplicar o teste (ii) estabelecendo-se que modelos robustos devem apresentar a seguinte tendência:  $\delta_{\text{cortes leves}} < \delta_{\text{cortes intermediários}} < \delta_{\text{cortes pesados}}$ .

No entanto, é importante mencionar que as equações utilizadas para calcular as propriedades críticas e as massas molares dos petróleos, informações necessárias para a previsão dos parâmetros de solubilidade dos cortes a partir dos modelos M2 a M10, também foram aplicadas fora da faixa recomendada por Riazi (2005) ( $M \approx 70 - 700$  g/mol e  $T_b \approx 30 - 600$  °C), esses resultados se encontram no lado direito a partir das linhas tracejadas verticais presentes nas Figuras 8 a 12. Assim, as discussões acerca da qualidade dos resultados de modelagem se concentraram principalmente dentro da faixa de  $M$  e  $T_b$  supracitada. Contudo, a qualidade das extrapolações também foi avaliada. As Figuras 8 a 12 mostram as curvas  $T_{b,i}$  vs.  $\delta_{\text{óleo},i}$  referentes aos petróleos P1 a P5, respectivamente. Estas figuras mostram somente os resultados obtidos com correlações para  $M$ ,  $T_c$  e  $P_c$  propostas por Riazi-Daubert (Eq. 3.4 a 3.6), pois a partir das mesmas se obtém resultados superiores que aqueles obtidos quando se adotaram as correlações fornecidas por Lee-Kesler (Eq. 3.7 a 3.9) e Winn (Eq. 3.10 a 3.12). No Apêndice D (apensado no *Appendix A*) é possível observar os resultados para estas duas outras correlações. As massas molares que correspondem ao limite superior da faixa de

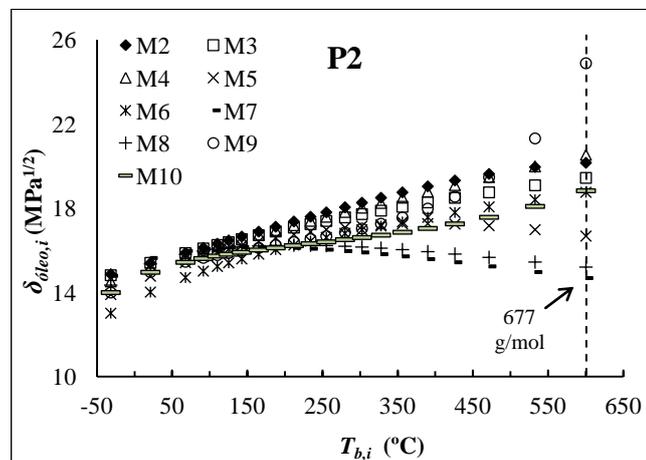
temperaturas de ebulição recomendadas para as Equações 3.4 a 3.7 (600 °C) também estão indicadas nas Figuras 8 a 12.

Figura 8 - Previsão dos  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  do petróleo P1 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.



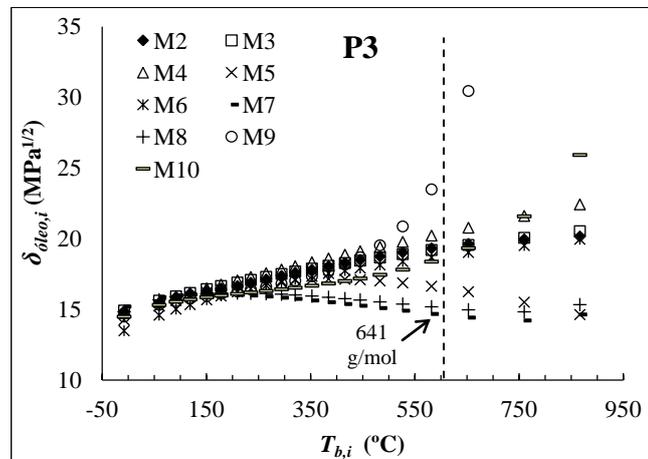
Fonte: O autor, 2017.

Figura 9 - Previsão dos  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  do petróleo P2 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.



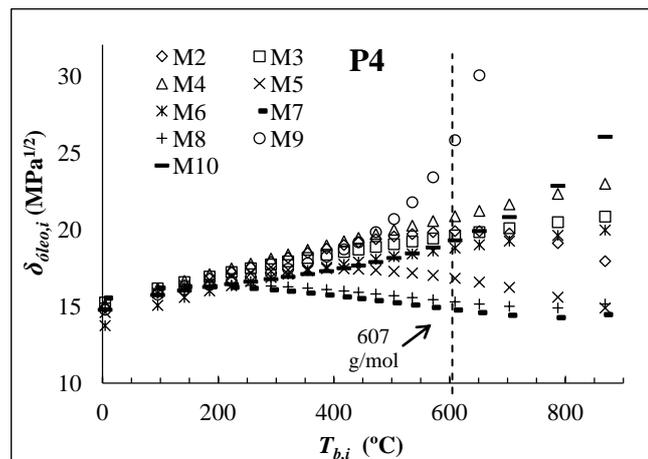
Fonte: O autor, 2017.

Figura 10 - Previsão dos  $\delta_{oleo,i}$  do petróleo P3 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.



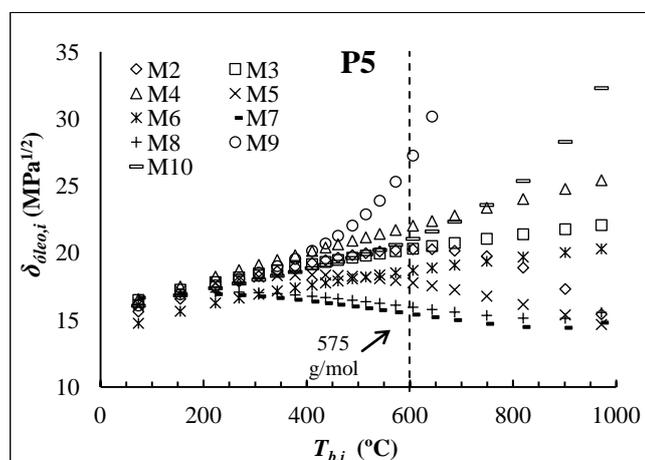
Fonte: O autor, 2017.

Figura 11 - Previsão dos  $\delta_{oleo,i}$  do petróleo P4 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 12 - Previsão dos  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  do petróleo P5 a partir dos modelos M2 a M10 vs. suas respectivas temperaturas de ebulição.



Fonte: O autor, 2017.

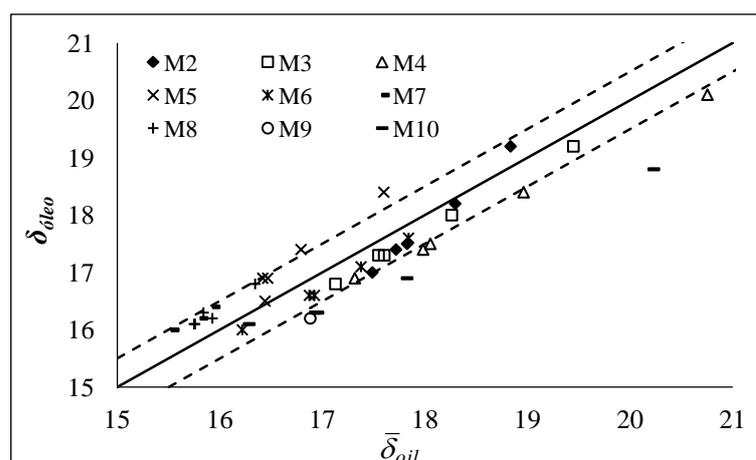
De acordo com as Figuras 8 a 12, apenas quando se consideram os cortes leves e intermediários com aproximadamente  $T_{b,i} < 200$  °C, a previsão dos  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  mostrou o comportamento esperado considerando quase todos os modelos testados, ou seja,  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura de ebulição. A exceção foi o modelo M7, que apresenta um ponto de máximo para cortes com  $T_{b,i} < 200$  °C. Porém, como se pode observar, acima de 200 °C o valor previsto para  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  é, em geral, fortemente influenciado pela escolha do modelo para previsão de parâmetro de solubilidade. Esta observação é especialmente importante para a faixa compreendida entre  $200 < T_{b,i} < 600$  °C, faixa na qual as Equações 3.4 a 3.7 não requerem extrapolações. Portanto, todos os modelos divergem significativamente entre si mesmo respeitando a faixa ótima de massa molar e temperatura de ebulição indicadas em Riazi (2005) considerando-se todos os petróleos avaliados.

Assumindo-se que o crescimento monotônico do parâmetro de solubilidade dos cortes de petróleos é, de fato, o resultado que mais se aproxima do comportamento real, pode-se considerar que os modelos M3, M4 e M6 apresentaram melhores performances, mesmos para os valores extrapolados a partir do limite superior de  $T_{b,i}$  (lado direito a partir das linhas tracejadas verticais encontradas nas Figs. 8 a 12).

A hipótese de aditividade volumétrica do parâmetro de solubilidade de misturas também foi avaliada - teste (iii). Para este fim, os  $\delta_{\acute{o}leo}$  previstos a partir das propriedades *bulk* (Tabela 10) foram comparados com a soma dos valores de  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  obtidos para 21 cortes de petróleo ponderados pelas respectivas frações volumétricas ( $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$ , Eq. 4.6). A Figura 13

mostra o gráfico  $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$  vs.  $\delta_{\acute{o}leo}$  levando em consideração os modelos M2 a M10 e os petróleos P1 a P5. As linhas tracejadas na Figura 13 delimitam a faixa de  $\pm 0,5 \text{ MPa}^{1/2}$  relacionada a diferença entre  $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$  e  $\delta_{\acute{o}leo}$ , o que assumi-se que é o intervalo aceitável com base em alguns estudos disponíveis na literatura (Gawrys *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2017a).

Figura 13 -  $\delta_{\acute{o}leo}$  previsto a partir das propriedades *bulk* versus  $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$  para M2 a M10 levando em consideração os petróleos P1 a P5.



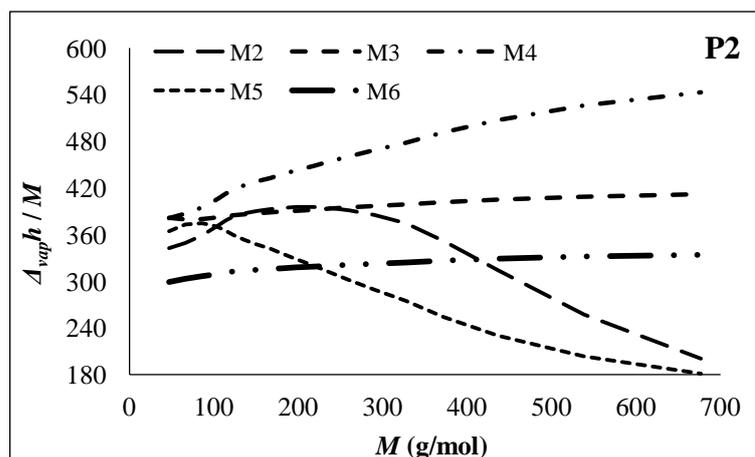
Fonte: O autor, 2017.

A partir da Figura 13 algumas afirmações podem ser feitas: (a) a coerência numérica relacionada à hipótese de aditividade volumétrica pode ser considerada aceitável para os modelos M2 a M8. Já a partir do modelo M9 não foi possível prever o parâmetro de solubilidade dos petróleos P1, P3, P4 e P5, pois essas amostras apresentam  $\ln P_c > 1,013$  e  $T_{br} > 0,93$  ( $T_{br}$ , temperatura de ebulição reduzida) para os cortes mais pesados, nessas condições, o modelo M9 prevê  $\delta_{\acute{o}leo,i}$  imaginário, impossibilitando a utilização da Equação 4.6. (b) Há evidências fortes de que a consideração do fator de Watson constante não influencia significativamente os resultados, uma vez que os valores de  $\delta_{\acute{o}leo}$  obtidos a partir de M3 e M4 não recebem dados a partir dessa simplificação e, mesmo assim, as diferenças entre o  $\delta_{\acute{o}leo}$  e  $\bar{\delta}_{\acute{o}leo}$  apresentados por M3 e M4 são semelhante aos outros modelos os quais são, direta ou indiretamente, influenciados pela consideração do fator de Watson constante tanto na propriedade *bulk* quanto na propriedade dos cortes.

A previsão da entalpia vaporização mássica para os cortes pertencentes ao petróleo P2 em função dos suas respectivas massas molares calculadas a partir da Equação 3.4 é mostrada

na Figura 14 - teste (iv). O resultado esperado é uma correlação assintótica entre a entalpia de vaporização mássica e massa molar.

Figura 14 - Massas molares vs.  $\Delta_{vap}h / M$  para cortes pertencentes ao óleo P2 estimados a partir dos modelos M2 a M6.



Fonte: O autor, 2017.

Como se pode observar, embora M2 não apresente um ponto máximo para os parâmetros de solubilidade até 600 °C (limite superior de temperatura recomendado para a utilização das correlações para  $T_c$ ,  $P_c$  e  $M$ ) nas Figuras 8 a 12, este modelo fornece um ponto de máximo para o corte com  $M = 436$  g/mol, o qual possui  $T_{b,i} = 471$  °C, portanto, dentro da faixa ótima de utilização dos modelos. Já o modelo M5 apresenta resultados contraintuitivos prevendo que, no limite, a entalpia de vaporização mássica tenderia para valores próximos à zero para cortes com massas molares elevadas. Por outro lado, M3, M4 e M6 fornecem extrapolações de acordo com a tendência esperada.

Em resumo, a partir dos resultados apresentados nas Seções 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 somente os modelos M3 e M4 não apresentam qualquer ambiguidade, pois apresentaram resultados robustos para os testes propostos (i) a (iv). No Apêndice D (Seção 3.3) encontram-se detalhes e discussões que se somam e aprofundam o entendimento acerca dos resultados desta Seção. Já no Apêndice E podem ser encontrados os valores individuais de parâmetro de solubilidade para cada um dos 21 cortes gerados a partir das curvas de destilação simulada dos petróleos P1 a P5.

### **4.3. Previsão do parâmetro de solubilidade via dados de densidade, velocidade do som e capacidade calorífica a pressão constante**

Nesta Seção são apresentados os principais aspectos relacionados ao desenvolvimento de novos modelos para previsão do parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e petróleos a partir de dados de sistemas monofásicos, como, por exemplo, a densidade, a velocidade do som e a capacidade calorífica a pressão constante. Primeiro, apresenta-se um estudo sobre a viabilidade de se estender a já conhecida correlação entre a pressão interna e o parâmetro de solubilidade (observada em fluidos nos quais as interações dispersivas são largamente dominantes) para o caso de petróleos, pois, até então, não existiam dados na literatura que validassem essa hipótese. Em segundo, se demonstra a validade da extensão de um modelo generalizado formulado a partir de potencial de interação intermolecular de Leonard-Jones para previsão do parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos e petróleos. Esse modelo foi primeiramente proposto por Riazi (2005) e apresenta excelente capacidade de previsão de várias propriedades importantes utilizadas pela indústria do petróleo. Entretanto, não há registro na literatura da utilização desse modelo nem a partir dos dados de velocidade do som e densidade nem para previsão do parâmetro de solubilidade.

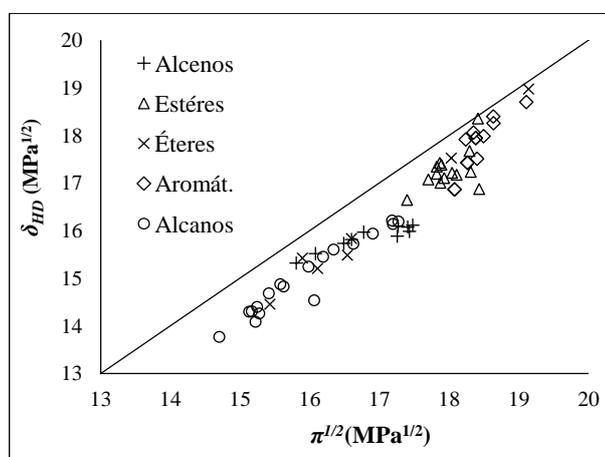
Os resultados desta etapa foram submetidos em periódico científico com o título: *“Prediction of Solubility Parameter of Crude Oil and Asphaltene Stability from Speed of Sound, Density and Heat Capacity at Constant Pressure”*, o qual se encontra completo no Apêndice F. Com isso, as discussões apresentadas nas Seções 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 devem se somar ao Apêndice F.

#### **4.3.1. Obtenção do parâmetro de solubilidade via pressão interna: substâncias puras**

As primeiras análises realizadas com substâncias puras a 25 °C evidenciaram, como esperado, a forte correlação entre a raiz quadrada da pressão interna e o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para substâncias orgânicas apolares e/ou moderadamente polares. Para essas substâncias, as interações intermoleculares dispersivas são predominantes. Neste ponto, vale ressaltar que Lima (2016) apresentou resultados de modelagem termodinâmica via equação de estado que esta correlação também é válida para petróleos e derivados mesmo que

estes contenham teores de asfaltenos significativos; fato que incentiva ainda mais a continuação da pesquisa experimental acerca desse tópico. Na Figura 15, a raiz quadrada das pressões internas a 25 °C de sessenta e uma substâncias puras abrangendo diferentes classes, entre elas: alcanos (normais e ramificados), alcenos, éteres, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos é analisada contra os seus respectivos parâmetros de Hildebrand ( $\delta_{HD}$ ). A linha contínua representa o caso em que  $\delta_{HD} = \pi^{1/2}$ . No Anexo A pode ser encontrada a lista de substâncias e suas respectivas referências utilizadas para compor a Figura 15.

Figura 15 -  $\pi^{1/2}$  vs.  $\delta_{HD}$  de 61 substâncias orgânicas puras de diferentes classes a 25 °C.



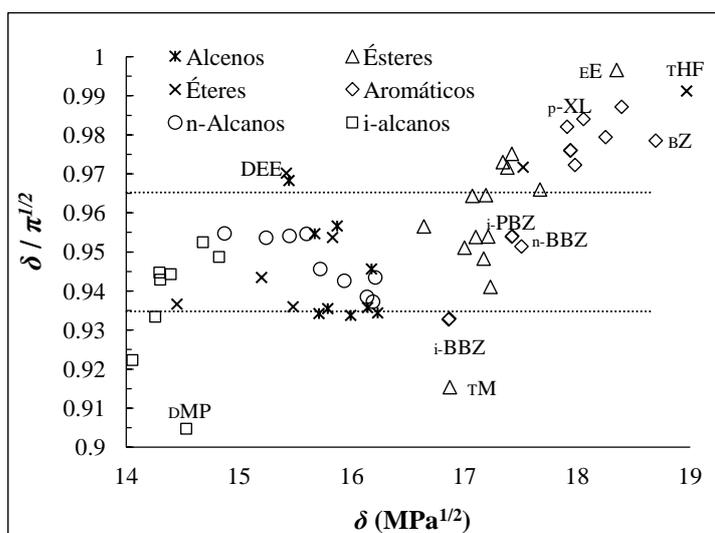
Fonte: O autor, 2017.

De acordo com a Figura 15, observa-se que na ausência de fortes efeitos de ligação de hidrogênio ou polaridade, a pressão interna, de fato, constitui-se como uma alternativa totalmente viável para estimar o parâmetro de solubilidade. Observa-se ainda que os valores da  $\pi^{1/2}$  são sistematicamente maiores que  $\delta_{HD}$ . Além disso, os dados apresentados na Figura 15 podem render importantes informações que, desde que interpretadas do ponto de vista das interações intermoleculares presentes nos solventes, podem ajudar a fornecer dados que assegurem certo grau de confiabilidade às extrapolações. Por exemplo, em muitas situações a única informação acerca da composição dos petróleos é a composição SARA. Portanto, em princípio, deve ser importante verificar se novos modelos conservam bom desempenho para substâncias puras ou misturas de composição conhecidas que sejam tipicamente representantes de cada pseudocomponente da fração SARA, em qualquer proporção destes pseudocomponentes.

A Figura 16 mostra os parâmetros de solubilidade relacionados às substâncias encontradas na Figura 15 vs. os seus respectivos valores da razão  $\delta/\pi^{1/2}$ . Ainda nessa mesma

figura, as linhas pontilhadas entre  $\delta/\pi^{1/2} = 0,95 \pm 0,15$  delimitam a região em que se encontram todos os pontos relacionados aos n-alcanos.

Figura 16 -  $\delta/\pi^{1/2}$  vs. respectivos parâmetros de solubilidade de algumas substâncias encontradas na Figura 15 a 25 °C. DMP = 3,3-dimetil-pentano, EE = etanoato de etila, TM = tetradecanoato de metila, i-BBZ = isobutil-benzeno, n-BBZ = n-butil-benzeno, i-PBZ = isopropil-benzeno, BZ = benzeno, p-XL = para-xileno, THF = tetraidrofurano, DEE = éter-dietílico.



Fonte: O autor, 2017.

A partir da Figura 16, é possível perceber que o valor da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  varia em uma estreita faixa entre 0,9 e 1 para as substâncias avaliadas. A partir desse ponto, assumi-se que todos os pontos que se localizam além das linhas pontilhadas superior e inferior podem mensurar o desvio do comportamento alquil da razão  $\delta/\pi^{1/2}$ . Em função desses desvios os resultados presentes na Figura 16 serão discutidos.

Éteres possuem um pequeno momento de dipolo líquido formado a partir das ligações C-O-C, cujo valor é proporcional ao afastamento do ângulo de 180° levando-se em consideração as duas ligações do tipo O-C. Dessa forma, quanto maior o afastamento desse ângulo, maior será a intensidade do dipolo formado. Por exemplo, a polaridade apresentada pelos éteres, em geral, não afeta de forma sensível suas temperaturas de ebulição, as quais são similares aos dos n-alcanos com massas molares compatíveis. De fato, as temperaturas de ebulição do n-pentano (72 g/mol) e do éter-dietílico (74 g/mol) são, respectivamente, 36 e 35 °C, no entanto, o tetraidrofurano (72 g/mol) possui  $T_b = 66$  °C. Além disso, os momentos dipolares do éter-dietílico e do tetraidrofurano são, respectivamente, 1,15 e 1,63 *Debye*.

Assim, pode-se assumir que o formato da molécula do tetrahydrofurano determina sua superior polaridade.

A razão  $\delta/\pi^{1/2}$  apresentada pelos ésteres presentes na Figura 16 decresce desde o etanoato de etila (EE) até o tetradecanoato de metila (TM). Como ésteres não fazem ligações de hidrogênio entre si, o aumento da contribuição dos efeitos dispersivos devido ao aumento da cadeia de carbonos alifáticos deve ser a principal causa da redução da razão  $\delta/\pi^{1/2}$ .

As interações do tipo  $C_{\text{aromático}}-C_{\text{aromático}}$  também fornecem importantes informações acerca dos resultados mostrados na Figura 16. Martinez e Iverson (2012) apontaram que as interações  $C_{\text{aromático}}-C_{\text{aromático}}$  são energeticamente preferíveis via interações do tipo  $\pi-\sigma$ , o que significa que elétrons  $\sigma$  (em vez da nuvem  $\pi$ ) de uma molécula adjacente fazem contato com orbitais  $\pi$ . Se, de fato, as interações do tipo  $\pi-\sigma$  são energeticamente preferíveis, um tipo adicional de interação dispersiva é estabelecida fazendo com que  $\delta/\pi^{1/2} \rightarrow 1$ . Percebe-se também que substituições com radicais alquil (propil ou butil) são suficientes para que o valor da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  caia na região entre as linhas pontilhadas da Figura 16. Portanto, para substâncias aromáticas, a relação  $C_{\text{aromático}}/C_{\text{alquil}}$  é importante e influencia na correlação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna.

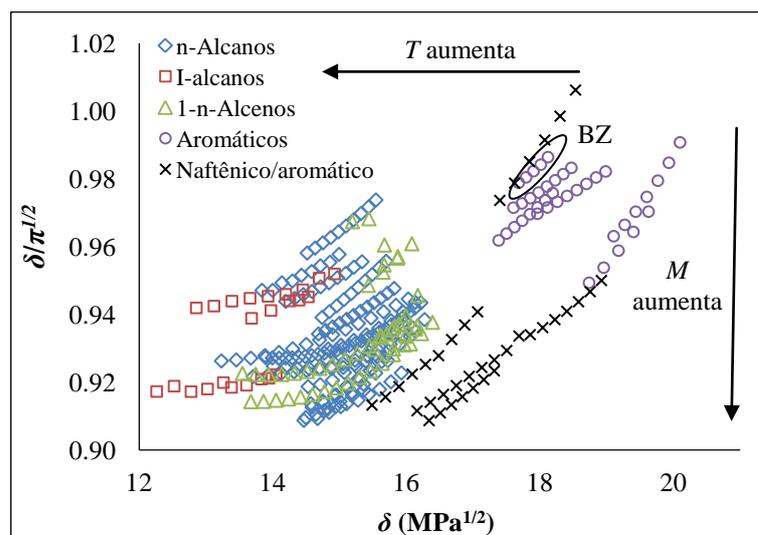
Outra contribuição importante advinda da Figura 16 é o desvio observado nos alcanos substituídos, que deve ser imputado ao efeito de sua geometria sobre a compactação molecular, pois a força de interação intermolecular entre alcanos é inteiramente devida às forças de dispersão de London e são, portanto, dependentes somente do tamanho e formato das moléculas. Assim, moléculas que possuem ramificações da cadeia principal podem gerar resultados fora da região delimitada pelas linhas pontilhadas, como é o caso do 3,3-dimetilpentano (DMP).

Em resumo, pode ser observado que a razão  $\delta/\pi^{1/2}$  a 25 °C é aproximadamente constante e igual a 0,95 para n-alcanos, que efeitos estéricos e de insaturações tendem a diminuir esse valor, enquanto que efeitos polares (ainda que moderados) geram valores próximos à unidade.

Já Figura 17 mostra 335 dados de parâmetros de solubilidade vs. seus respectivos valores da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  para algumas substâncias encontradas na Figura 15 em diferentes temperaturas. De uma forma geral, a Figura 17 pode ser observada como um conjunto de curvas onde cada uma dessas curvas corresponde aos dados de uma específica substância em diferentes temperaturas, como exemplificado para o caso do benzeno (BZ). Também são

mostradas retas que representam tendências qualitativas da variação da massa molar em função da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  e da temperatura ( $T$ ) em função do parâmetro de solubilidade.

Figura 17 - Parâmetros de solubilidade vs. respectivos valores da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  para algumas das substâncias encontradas na Figura 15 em diferentes temperaturas.  $T$  = temperatura,  $M$  = massa molar, BZ = benzeno.



Fonte: O autor, 2017.

Pode-se observar que a taxa de variação de  $\delta/\pi^{1/2}$  com a temperatura é relevante e, a partir da Figura 17, percebe-se que a pressão interna possui maior dependência com a temperatura que o parâmetro de solubilidade, portanto, podendo exigir correções quando a variação de temperatura for significativa, como, por exemplo, nos processos de dessalgação. Também é possível perceber que a taxa de variação de  $\delta/\pi^{1/2}$  com a temperatura é aproximadamente independente da classe do hidrocarboneto, porém, para uma mesma classe esta razão possui forte dependência com a massa molar. Com isso, a partir do computo das Figuras 16 e 17, pode se afirmar que a correlação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna sofre influência tanto a partir da classe do hidrocarboneto (um efeito energético) quanto de cadeia (um efeito advindo do tamanho e formato das moléculas). Uma vez que ambos os efeitos podem estar presentes nos petróleos, devido tanto à presença de hidrocarbonetos altamente aromáticos (como resinas e asfaltenos) quanto à elevada assimetria molecular, a necessidade da observação sistemática da correlação entre essas duas propriedades é, de fato, relevante. Em adição, uma vez que petróleos são misturas complexas de difícil caracterização físico-química, pode-se supor que essas observações sejam alguns

dos motivos para a inexistência de estudos anteriores a esta tese que explorem a conveniente correlação entre parâmetro de solubilidade e a pressão interna para petróleos e derivados.

Assim, principalmente pelo fato da correlação entre  $\delta$  e  $\pi^{1/2}$  ser influenciada pela classe do hidrocarboneto, decidiu-se ajustar o modelo apenas com hidrocarbonetos que tipicamente podem ser encontrados nas frações  $C_{7+}$  dos petróleos, além de alguns hidrocarbonetos com características específicas que podem ser observadas nas frações pesadas dos petróleos, como, por exemplo, anéis aromáticos conjugados, ciclos naftênicos e moléculas com características mistas (naftênico/aromático) as quais possuem tanto ciclos aromáticos como naftênicos. Dessa forma, foram utilizados 208 conjuntos de dados em diferentes temperaturas de 28 hidrocarbonetos (listados na Tabela 2, Apêndice F). O modelo foi otimizado pelo Método dos Mínimos Quadrados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand (valores de referência) e o parâmetro de solubilidade estimado a partir da pressão interna ( $\delta_{PI}$ ). Foram avaliadas várias formas funcionais para o modelo  $\delta_{PI}$ . Por fim, o ajuste que rendeu o menor desvio absoluto médio -  $0,27 \text{ MPa}^{1/2}$  - foi uma simples relação linear (Eq. 4.8); fato que evidencia a forte correlação existente entre parâmetro de solubilidade e pressão interna.

$$\delta_{PI} = 1,042\sqrt{\pi} - 1,611 \quad (4.8)$$

em que  $\delta_{PI}$  é o parâmetro de solubilidade previsto a partir da  $\pi^{1/2}$  em  $\text{MPa}^{1/2}$ .

Assim, nesta Seção, foi possível observar as principais etapas e procedimentos adotados que possibilitaram obter um ajuste simples, porém, eficaz, além de sistematicamente estudado, relacionando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand e a raiz quadrada da pressão interna. No Apêndice F (principalmente na Seção 3.1) podem-se observar informações que se complementam a esta presente Seção.

#### 4.3.2. Desenvolvimento de um modelo empírico para o cálculo do parâmetro de solubilidade: substâncias puras

Dois modelos empíricos foram desenvolvidos baseados nos estudos de Riazi (2005) o qual apresentou de forma sistemática as etapas de desenvolvimento de correlações generalizadas para previsão de diversas propriedades de hidrocarbonetos aplicáveis na caracterização de frações de petróleo. Dessa forma, nesta Seção serão apresentadas as principais etapas do desenvolvimento de tais correlações permitindo, assim, compreender a base teórica dos modelos empíricos propostos para a previsão do parâmetro de solubilidade de Hildebrand por meio dos dados de velocidade do som e densidade a uma dada temperatura.

O método de caracterização proposto por Riazi (2005) é baseado na teoria das forças de interação intermoleculares, pois é afirmado que as propriedades de um fluido dependem das forças intermoleculares existentes entre suas moléculas. Como para hidrocarbonetos as forças de dispersão de London (forças dispersivas) são as dominantes entre suas moléculas, a força intermolecular ( $F$ ) pode ser relacionada com a energia potencial ( $E$ ) de acordo com a seguinte relação:

$$F = -\frac{dE}{dr} \quad (4.9)$$

em que  $r$  é a distância entre as moléculas.

Além disso, o potencial de energia em moléculas não polares é, basicamente, a resultante de duas forças: atrativas e repulsivas. A partir dessa concepção, a seguinte relação foi proposta pela primeira vez por Mie (apud Riazi, 2005) para a energia potencial de moléculas não polares:

$$E = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (4.10)$$

em que o primeiro termo do lado direito da Equação 4.10 é o potencial repulsivo e o segundo o potencial atrativo,  $A$  e  $B$  são parâmetros característicos dependentes da substância, sendo  $n$  e  $m$  números positivos.

A partir da relação apresentada por Mie e dos estudos de London acerca da teoria das forças de dispersão (Prausnitz, 1998), pode-se obter o chamado Potencial de interação de Lennard-Jones:

$$E = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.11)$$

em que,  $\varepsilon$  é um parâmetro energético e  $\sigma$  um parâmetro que infere sobre o tamanho molecular.

A termodinâmica estatística propõe uma equação de estado universal do tipo:

$$Z = f(\varepsilon, \sigma, T, P) \quad (4.12)$$

Desde que a equação de estado seja do tipo van der Waals, a Equação 4.12 pode ser reescrita substituindo-se os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  pelas constantes críticas características  $a$  e  $b$ . Dessa forma, podem-se obter correlações generalizadas para as propriedades críticas, como segue:

$$T_c = f_1(a, b) \quad (4.13)$$

$$P_c = f_2(a, b) \quad (4.14)$$

$$V_c = f_3(a, b) \quad (4.15)$$

Em tese, as funções  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  são universais para os todos os fluidos que obedecem à relação do potencial de energia. Com isso, correlações para  $T_c$ ,  $P_c$  ou  $V_c$  em termos das constantes  $a$  e  $b$  podem ser obtidas pelo rearranjo das equações de estado, por exemplo, a partir das equações de van der Waals e de Redlich-Kwong, pode-se verificar que  $V_c = 3b$  e  $V_c = 3,847b$ , respectivamente. Essas relações podem ser escritas de forma generalizada, como segue:

$$[T_c, P_c, V_c] = k_1 a^{k_2} b^{k_3} \quad (4.16)$$

em que  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são parâmetros dependentes da equação de estado utilizada.

Como  $a$  e  $b$  devem inferir sobre os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  na relação de energia potencial (Eq. 4.11), Riazi (2005) propôs que esses parâmetros ( $a$  e  $b$ ) podem ser substituídos por propriedades que incidam sobre suas naturezas físicas, ou seja,  $a$  pode ser substituído por qualquer propriedade que varie de forma sensível em função do tipo de hidrocarboneto (um parâmetro energético) e  $b$  pode ser substituído por outra propriedade a qual deve variar com tamanho e a forma das cadeias. Desta forma, se propõe que uma terceira propriedade pode ser estimada a partir de duas outras desde que as duas propriedades conhecidas incidam independentemente sobre o tipo (parâmetro energético) e a cadeia (parâmetro de tamanho) do hidrocarboneto de acordo com a Equação 4.17.

$$\theta = k_a \theta_1^{k_b} \theta_2^{k_c} \quad (4.17)$$

em que,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são propriedades que incidem sobre o tipo e o tamanho do hidrocarboneto,  $k_a$ ,  $k_b$  e  $k_c$  são parâmetros ajustáveis dependentes da propriedade calculada  $\theta$ .

Em Riazi (2005) é possível encontrar uma lista pares de propriedades que podem ser usadas como dados de entrada na Equação 4.17; por exemplo,  $(T_b, S)$ ,  $(M, S)$ ,  $(M, n)$  e  $(T_b, n)$ . Também propõe valores tabelados para os parâmetros  $k_a$ ,  $k_b$  e  $k_c$  em função da propriedade desejada. Entretanto, não há valores disponíveis para a previsão do parâmetro de solubilidade. Além disto, apesar de prático, a maioria dos pares de propriedades não podem ser medidas diretamente para o caso de petróleos, o que aumenta as incertezas associadas a este método, principalmente para as frações mais pesadas para as quais, em geral, as correlações disponíveis são obtidas a partir de dados de substâncias mais leves.

Entretanto, um exame cuidadoso sobre algumas simplificações aplicadas à Equação 2.47 (que mostra que a pressão interna é função da razão  $\beta/k_T$  a uma certa  $T$  e  $P$ ) revela que a mesma naturalmente recai no formato das correlações mostradas por Riazi (2005) para fluidos que seguem a relação de energia potencial de dois parâmetros, obtida a partir do potencial de Lennard-Jones (a dedução desse principio pode ser observado na Apêndice F, Seção 3.2). Com isso, nesta tese, se adota a densidade e a velocidade do som ( $u$ ,  $\rho$ ) como par de propriedades que variam independentemente com o tipo e tamanho dos hidrocarbonetos e, portanto, podem ser utilizadas como dado de entrada na relação de energia potencial (Eq. 4.17). Uma vez que essas duas propriedades podem ser medidas diretamente e com precisão

para petróleo, o par  $(u, \rho)$  representa uma vantagem sobre os pares de propriedades listados em Riazi (2005).

Em adição, nesta tese introduz-se explicitamente a dependência da propriedade desejada com temperatura, principalmente para que os dados de entrada possam ser informados em diferentes temperaturas, fato que implica na introdução de um parâmetro adicional em relação à Equação 4.17, de acordo como segue:

$$\delta_{emp1} = k_a u^{k_b} \rho^{k_c} T^{k_d} \quad (4.18)$$

Além disso, também se propõem uma modificação na Equação 4.18 por meio do parâmetro  $k_a$  seguindo a generalização proposta por Riazi (2005), porém aplicada a três variáveis de entrada, de acordo com a Equação 4.19.

$$\delta_{emp2} = k_{a,1} \exp(k_{a,2}u + k_{a,3}\rho + k_{a,4}T + k_{a,5}u\rho + k_{a,6}uT + k_{a,7}\rho T) u^{k_b} \rho^{k_c} T^{k_d} \quad (4.19)$$

em que  $k_{a,i}$ ,  $k_b$ ,  $k_c$  e  $k_d$  são parâmetros ajustáveis.

Os modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  foram ajustados a partir do Método dos Mínimos Quadrados. Seus desempenhos em correlacionar o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de 28 hidrocarbonetos puros e 15 misturas binárias e 1 ternária em diferentes temperaturas totalizando 440 conjunto de dados podem ser observados no Apêndice F, Seção 3.2. Entretanto, os principais resultados relacionados a esses modelos são apresentados nesta Seção.

Observou-se que a correlação entre o par  $(u, \rho)$  e o parâmetro de solubilidade, por meio da relação de energia potencial de dois parâmetros, é de fato uma alternativa viável para a estimação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Também foi observado que a precisão de  $\delta_{emp1}$  foi melhorada pela modificação introduzida em  $\delta_{emp2}$  tanto para substâncias puras quanto para as misturas de hidrocarbonetos. Os desvios absolutos médios relacionados aos modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  para as substâncias puras são 0,26 e 0,17 MPa<sup>1/2</sup>, e para as misturas 0,18 e 0,13 MPa<sup>1/2</sup>, respectivamente (a lista das substâncias e misturas utilizadas para o ajuste dos modelos podem ser verificadas nas Tabelas 2 e 3, Apêndice F).

Os modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  apresentaram desempenhos superiores em comparação a outros modelos já disponíveis na literatura, os quais também são baseados em dados que, a princípio, são de fácil obtenção para petróleo, por exemplo, o índice de refração e a

gravidade específica, pois (i) descreveram com maior precisão a dependência do parâmetro de solubilidade com a temperatura de hidrocarbonetos pertencentes a diferentes classes dentro de uma ampla faixa de massa molar. (ii) Para o caso de misturas de hidrocarbonetos pertencentes a diferentes classes, os modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  também geram menores desvios do que os outros modelos avaliados principalmente nas extremidades das curvas parâmetro de solubilidade vs. composição. Isso significa que os modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  são mais sensíveis ao tipo de hidrocarboneto. Com isso, os modelos propostos nesta tese superam as exigências necessárias para o bom desempenho de modelos que correlacionem o parâmetro de solubilidade e a pressão interna (ver discussão originada dos dados mostrados nas Figuras 16 e 17).

Por fim, esta Seção deve-se somar à Seção 3.2 do Apêndice F, onde pode se obter mais informações relacionadas aos métodos e procedimentos utilizados para o desenvolvimento dos modelos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$ .

#### 4.3.3. A avaliação da modelagem para petróleos

Nesta etapa, os modelos desenvolvidos para a previsão do parâmetro de solubilidade tanto a partir da pressão interna ( $\delta_{PI}$ , Eq. 4.8) como também a partir das correlações empíricas  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  (Eqs. 4.18 e 4.19) foram aplicadas aos petróleos P1 a P4 (essas amostras são chamados de petróleos A a D no Apêndice F). Para acessar a qualidade dos valores de previsão do parâmetro de solubilidade dos petróleos P1 a P4 obtidos com modelos  $\delta_{PI}$ ,  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$ , os valores estimados a partir desses modelos foram comparados com valores obtidos a partir do método pseudoexperimental apresentado nessa tese na Seção 4.1 (método M1). Na Tabela 12 são encontradas as propriedades dos petróleos P1 a P4, medidas ou calculadas de acordo como descrito na Seção 3.2, as quais são utilizadas como dado de entrada para utilização dos modelos  $\delta_{PI}$ ,  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$ .

Tabela 12 - Velocidade de som, densidade, coeficiente de compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica e capacidade calorífica a pressão constante dos petróleos P1 a P4 25 °C.

Propriedade	Petróleo			
	P1	P2	P3	P4
$u / m s^{-1}$	1337,8	1301,5	1338,1	1410,8
$\rho / kg m^{-3}$	833,8	803,2	832,6	888,9
$10^{10} k_T / Pa^{-1}$	7,82	8,79	7,90	6,67
$10^4 \beta / K^{-1}$	8,69	9,26	8,48	7,81
$C_P / JK^{-1}kg^{-1}$	2415,5	2165,4	2325,6	2017,9

Os resultados de previsão para  $\delta_{oleo}$  encontram-se na Tabela 13. Além disso, a título de comparação, na Tabela 13 também foram incluídos os valores obtidos a partir dos modelos M2, M3 e M4, os quais já demonstraram fornecer dados mais robustos do que os modelos M5 a M10 (Seção 4.2.3).

Tabela 13 - Parâmetro de solubilidade a 25 °C dos petróleos P1 a P4 obtidos a partir dos dados de pressão interna ( $\delta_{IP}$ ), das correlações empíricas  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$ , e dos modelos M2, M3 e M4.

Petróleo	M1 <sup>a</sup>	$\delta_{IP}$	$\delta_{emp1}$	$\delta_{emp2}$	M2	M3	M4
P1	17,8 ± 0,2	17,4 ± 0,1	17,4	17,0	17,4	17,3	17,3
P2	16,7 ± 0,2	16,9 ± 0,1	16,9	16,7	16,9	16,8	16,9
P3	17,3 ± 0,2	17,0 ± 0,1	17,5	17,2	17,4	17,3	17,3
P4	19,0 ± 0,2	17,9 ± 0,1	18,2	17,5	18,2	18,0	18,1

<sup>a</sup> De acordo com Santos *et al.*, (2017a), a máxima incerteza combinada encontrada para este método foi de ± 0,2 MPa<sup>1/2</sup>.

Como se pode observar a partir da Tabela 13, os modelos  $\delta_{PI}$ ,  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  forneceram valores concordantes com o método pseudoexperimental M1, considerando-se os petróleos P1, P2 e P3. Já para o petróleo P4, a diferença entre os valores obtidos com os modelos  $\delta_{PI}$ ,  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  e o método M1 foram considerados significativos, podendo atingir 1,5 MPa<sup>1/2</sup> a partir do modelo  $\delta_{emp2}$ , por exemplo. As causas que conduzem à falta de concordância entre os modelos e o método M1 para a amostra P4 podem estar relacionadas a algumas características

químicas dessa amostra que, baseado em algumas evidências experimentais já reportadas nesta tese, podem ser explicadas.

Com base na Seção 4.3.1 (discussões relacionadas às Figuras 16 e 17), para solventes aromáticos a 20 °C, a razão  $\delta/\pi^{1/2}$  é próxima à unidade. Portanto, nesses casos, a aproximação que rende menores desvios é, de fato, considerar  $\delta = \pi^{1/2}$ . Além disso, o efeito da conjugação de anéis aromáticos tende a aumentar o valor da razão  $\delta/\pi^{1/2}$ . Por exemplo, a 20 °C,  $\delta/\pi^{1/2}_{\text{tolueno}}$  e  $\delta/\pi^{1/2}_{1\text{-M-naftaleno}}$  são, respectivamente, 0,98 e 1,01. Para explicar o efeito da conjugação de anéis sobre a razão  $\delta/\pi^{1/2}$ , pode-se levar em consideração o trabalho de Martinez e Iverson (2012) no qual foi reportado que o aumento do número de anéis aromáticos fundidos em uma molécula torna o efeito  $\pi$ -stacking mais relevante. Como apresentado na Seção 2.1.3,  $\pi$ -stacking é um tipo de ligação que é estabelecida em sistemas com alto grau de insaturação (como sistemas de anéis conjugados) para a qual a força da ligação possui valores que caem entre as ligações de hidrogênio e as forças de dispersão de London. Estas ligações são de curto alcance e necessitam de orientação molecular específica para que sejam formadas, similarmente ao que é observado em sistemas associativos que possuem ligações de hidrogênio. Também é possível constatar que quanto maior o percentual de moléculas associativas em um determinado sistema, maior será o valor da razão  $\delta/\pi^{1/2}$ , por exemplo,  $\delta/\pi^{1/2}_{1\text{-propanol}} = 1,4$  e  $\delta/\pi^{1/2}_{1\text{-dodecanol}} = 1,1$  (dados obtidos via DIPPR). Assim, assumindo que à medida que “se adiciona” anéis aromáticos a uma molécula que possua um sistema anéis conjugados o efeito  $\pi$ -stacking se torna progressivamente mais relevante, pode se supor que isso ocasionaria um aumento das características requeridas para formação de ligações associativas em um fluido formado por essa molécula, e, assim como observado nos alcoóis,  $\delta/\pi^{1/2}$  tenderia a aumentar. De fato, baseado nessas evidências, essa parece ser a causa que diferencia o valor da razão  $\delta/\pi^{1/2}$  entre tolueno e 1-metil-naftaleno.

Voltando à discussão acerca dos resultados encontrados na Tabela 13 referentes ao petróleo P4, e baseado na discussão anterior, pode-se supor que o elevado teor aromático dessa amostra pode ser a razão para os resultados observados na Tabela 13. De fato, P4 possui percentuais de frações aromáticas muito superiores aos observados nos petróleos P1, P2 e P3. De fato, a partir da composição SARA (Tabela 7), pode-se constatar que P4 possui 26,8 % em massa de resinas e asfaltenos, os quais são possuidores de grandes sistemas de anéis conjugados (3 a 10) em suas moléculas. Além disso, a fração aromática compõe 21,7 % em massa dessa amostra. Consequentemente, substâncias aromáticas, resinas e asfaltenos correspondem quase 50 % em massa da amostra P4. Portanto, é razoável supor que para o petróleo P4  $\delta \approx \pi^{1/2}$ . Se isso for assumido, o parâmetro de solubilidade do petróleo P4

estimado a partir aproximação da pressão interna ( $\delta = \pi^{1/2}$ ) é igual a 18,5 MPa<sup>1/2</sup>, valor que é tanto mais coerente para fluidos com elevado teor aromático quanto muito próximo do valor obtido a partir do método de referência M1.

Em adição, apesar de todos os valores encontrados na Tabela 13 serem considerados adequados e perfeitamente concordantes com as observações experimentais obtidas a partir dos testes de compatibilidade reportados na Seção 4.2.1, pode-se destacar que a utilização da relação entre pressão interna e parâmetro de solubilidade possui importantes vantagens em comparação aos modelos M2, M3 e M4, como, por exemplo:

- A correlação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna não é empírica e pode ser demonstrada com o formalismo termodinâmico;
- Possui correlação fenomenológica (ambas inferem sobre forças de coesão molecular);
- É válida para qualquer fluido condensado no qual as forças de dispersão sejam majoritárias;
- É válida até em temperaturas próximas à ebulição dos líquidos;
- É válida dentro da faixa de variação de pressão dos processos de refino;
- A previsão do efeito da pressão no parâmetro de solubilidade e da pressão interna pode ser obtida a partir de informação Termodinâmica (Seção 2.3.5);
- Dados de velocidade do som e densidade são passíveis de medição em linha, por meio de equipamentos robustos e precisos que operam bem em condições hostis.

Pelo fato de todos os modelos propostos nesta tese possuírem maior robustez que outros modelos disponíveis na literatura tanto para prever a dependência do parâmetro de solubilidade com a temperatura quanto para diferenciar classes de hidrocarbonetos (ver Seção 4.3.2.), estes fornecem maior grau de confiança para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleo, para os quais, usualmente, não existem dados de referência. Além disso, apesar de também demonstrarem robustez, os modelos M2, M3 e M4 apresentam algumas desvantagens. Por exemplo, não existem informações termodinâmicas que correlacione o índice de refração e o parâmetro de solubilidade, prejudicando a utilização do modelo M2 contra a variação de pressão, e pelo fato de M3 ser um modelo dedicado para previsão do parâmetro de solubilidade somente a 20 °C. Já o modelo M4, apesar de fornecer o parâmetro de solubilidade em função da temperatura, requer como dado de entrada a densidade medida a 15,5 °C, fato que pode ser um fator limitante de sua utilização em diversos petróleos.

Portanto, nas Seções 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 foram apresentados os principais aspectos relacionados ao desenvolvimento de novas alternativas para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos, bem como uma análise sistemática da qualidade dos dados de previsão. No Apêndice F, Seção 3.3, pode ser encontrada uma discussão complementar acerca dos tópicos apresentados nessa Seção.

#### **4.4. Obtenção do parâmetro de solubilidade via equação de estado cúbica: substâncias puras**

Para o desenvolvimento da equação de estado cúbica proposta nessa tese foi necessária uma estratégia numérica elaborada a qual é apresentada em etapas nesta Seção. Primeiramente, foi necessária a uma análise de sensibilidade em relação ao método numérico utilizado para o ajuste de dos parâmetros. Essa análise foi importante, pois demonstrou que o objetivo almejado com o modelo desenvolvido - obter propriedades termodinâmicas PVT recuperando o fator de compressibilidade crítico experimental a depender da substância - era, de fato, um problema numérico complexo uma vez que a magnitude dos erros apresentado pelo modelo proposto foi dependente do método numérico adotado. Com base nessa constatação, uma etapa preliminar adicional às etapas que envolveram o desenvolvimento do modelo foi realizada, esta etapa se encontra na Seção 4.4.1.

Já na Seção 4.4.2, são apresentados os principais aspectos relacionados aos métodos e procedimentos adotados para a escolha da forma funcional do modelo proposto. Pode-se considerar que nessa etapa se encontra a essência do modelo, pois foram avaliadas sistematicamente diversas possibilidades de montagem do modelo a partir de diversas modificações que englobam tanto as mais usuais - como as realizadas no termo atrativo das equações de estado cúbicas - quanto as modificações não tão usuais que atingiram o termo repulsivo do modelo proposto.

Após as etapas presentes nas Seções 4.4.1 e 4.4.2, foi avaliado o desempenho do modelo para correlação de dados experimentais obtidos a partir da literatura de parâmetro de solubilidade, densidade, velocidade do som, coeficiente de compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmica. Os resultados são encontrados na Seção 4.4.3

Já nas Seções 4.4.4 e 4.4.5 são mostradas as etapas principais para generalização do modelo proposto quanto sua aplicação e desempenho para a previsão de propriedades

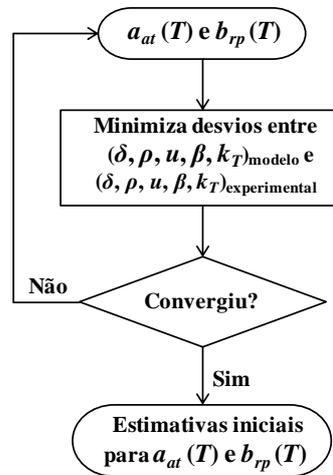
termodinâmicas de quatro diferentes amostras de petróleos que foram extraídos de reservatórios brasileiros localizados tanto na região do pré-sal quanto do pós-sal.

#### 4.4.1. Análise de sensibilidade do modelo em função da escolha do método numérico

Como descrito na Seção 3.3.2, a primeira rotina de cálculo foi desenvolvida com o software *Mathcad* utilizando-se a função *Minerr* para a resolução de um sistema de equações não lineares em que as variáveis independentes eram o parâmetro atrativo aparente ( $a_{at}$ ) e o parâmetro repulsivo aparente ( $b_{rp}$ ), ou seja, um par ( $a_{at}$ ,  $b_{rp}$ ) para cada temperatura de cada substância (ver Fig. 7). Observou-se que a resolução do problema era sensível à escolha do método numérico adotado, assim, dos três métodos numéricos disponibilizados pelo *software* para serem utilizados com a função *Minerr* (Levenberg-Marquardt, gradiente conjugado e quasi-Newton) o método quasi-Newton se mostrou mais robusto para o ajuste do modelo a partir da estratégia adotada rendendo tanto os menores erros de modelagem (0 - 2 %), considerando-se a correlação dos valores de  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $\beta$  e  $k_T$ , quanto fornecendo adequadamente as tendências esperadas para as curvas ( $a_{at}$  vs.  $T$ ) (diminui com  $T$ ) e ( $b_{rp}$  vs.  $T$ ) (aumenta com  $T$ ), considerando-se individualmente 32 substâncias orgânicas puras (16 alcanos, 2 alcenos, 4 aromáticos, 4 ésteres e 6 éteres). Vale ressaltar que, nesta etapa, todas as derivadas que envolvem o cálculo das funções termodinâmicas foram calculadas numericamente.

A Figura 18 mostra sucintamente o algoritmo desenvolvido para obtenção dos valores iniciais para as constantes  $a_{at}$  e  $b_{rp}$ .

Figura 18 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção dos valores iniciais das constantes  $a_{at}(T)$  e  $b_{rp}(T)$ .



em que,

$$\left\{ \begin{array}{l} (\delta, \rho, u, \beta, k_T)_{T_1, modelo} = f(a_{at_1}, b_{rp_1}, \varepsilon, \sigma)_{T_1} \\ \vdots \\ (\delta, \rho, u, \beta, k_T)_{T_n, modelo} = f(a_{at_n}, b_{rp_n}, \varepsilon, \sigma)_{T_n} \end{array} \right. \quad (4.20a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\delta, \rho, u, \beta, k_T)_{T_1, modelo} = f(a_{at_1}, b_{rp_1}, \varepsilon, \sigma)_{T_1} \\ \vdots \\ (\delta, \rho, u, \beta, k_T)_{T_n, modelo} = f(a_{at_n}, b_{rp_n}, \varepsilon, \sigma)_{T_n} \end{array} \right. \quad (4.20b)$$

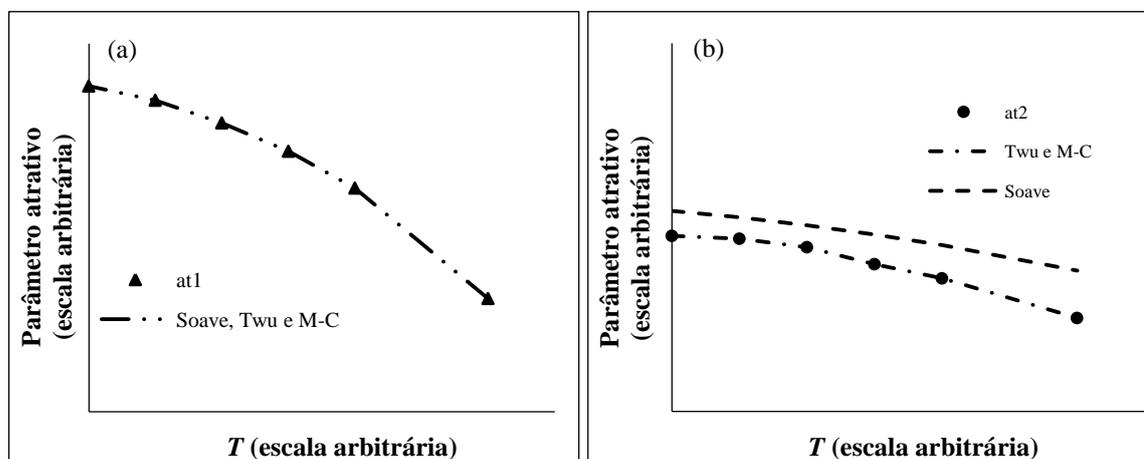
#### 4.4.2. Análise de sensibilidade do modelo em função da escolha da função $\alpha(T)$ e obtenção de estimativas iniciais para o modelo

Como a partir do algoritmo mostrado na Figura 18 o modelo se mostrou robusto em correlacionar dos dados experimentais de  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $\beta$  e  $k_T$ , assumiu-se que a partir do ajuste dos pontos  $a_{at}(T)$  vs.  $T$  e  $b_{rp}(T)$  vs.  $T$  pelas curvas obtidas com as funções  $a_c \cdot \alpha(T)$  (Suave, 1972, Twu *et al.*, 1991 ou Mathias-Copeman, 1983) e  $b_c \cdot \tau(T)$  (Chen; Kreglewski, 1977), um conjunto ótimo de estimativas iniciais (dependente da substância) para os parâmetros  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$  (ver Eqs. 2.75, 2.76, 2.77, 3.19, 3.20 e 3.23) poderia ser obtido. Dentro desse contexto, na Figura 19 encontram-se (de forma generalizada) dois casos que tipicamente ocorreram nessa etapa a depender da substância em questão. Primeiro, na Figura 19a encontram-se pontos  $a_{at}(T)$  vs.  $T$  de uma substância genérica A para a qual a inclinação da curva  $da_{at}/dT$  seria relativamente acentuada. Para esse caso, chamado de  $at_1$ , as três funções  $\alpha(T)$  testadas foram

perfeitamente capazes de ajustar as curvas  $a_c \cdot \alpha(T)$  sobre os pontos  $a_{at}(T)$  vs.  $T$ . É o que indica a curva Soave, Twu e M-C na qual as três curvas  $a_c \cdot \alpha(T)$  estão sobrepostas. No segundo caso (Fig. 19b), chamado de  $at_2$ , a inclinação da curva  $da_{at}/dT$  é menos pronunciada e, nesses casos, somente as funções  $\alpha(T)$  de Twu e Mathias-Copeman produziram bons ajustes (curva Twu e M-C). Portanto, somente a partir das funções de Twu *et al.*, (1991) e de Mathias-Copeman (1983) foi possível ajustar com precisão curvas sobre pontos  $a_{at}(T)$  vs.  $T$  de 32 substâncias puras (16 alcanos, 2 alcenos, 4 aromáticos, 4 ésteres e 6 éteres) as quais apresentam ou pontos do tipo  $at_1$  ou do tipo  $at_2$  a depender da substância.

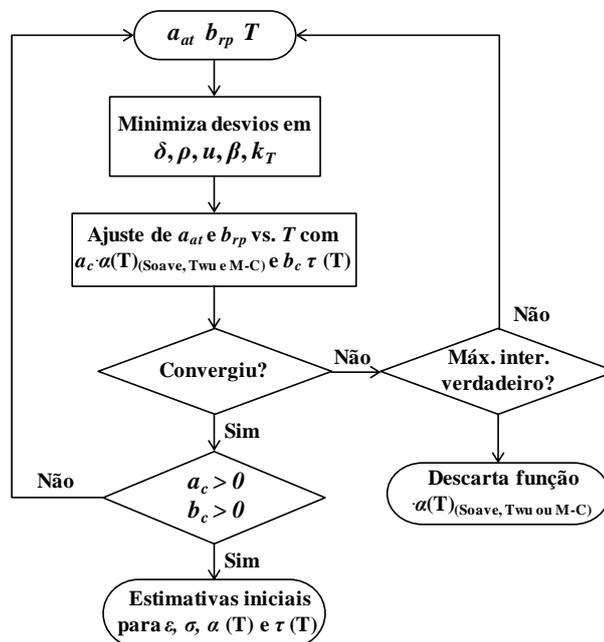
Em adição, nesta etapa também foram estimados os valores iniciais dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  impondo ao modelo a obtenção de propriedades críticas de sinal positivo calculadas a partir das Equações 3.19 e 3.20 ( $a_c$  e  $b_c$ ), o que ocorre quando as restrições apresentadas pelo sistema de Equações 3.21 são obedecidas. A Figura 20 mostra o algoritmo desenvolvido para obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis das funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$ , além dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$ .

Figura 19 - Influência da escolha da função  $\alpha(T)$  no ajuste dos pontos  $a_{at}$  vs.  $T$ . (a) Pontos do tipo  $at_1$ . (b) Pontos do tipo  $at_2$ .



Fonte: O autor, 2017.

Figura 20 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção de estimativas iniciais para as funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$  e dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$ . Máx. inter. é o número máximo de iterações.



Portanto, nesta etapa se verificou o pior desempenho da função  $\alpha(T)_{\text{Soave}}$  frente às propostas de Twu *et al.*, (1991) e Mathias-Copeman (1983) para o ajuste dos pontos  $a_{at}(T)$  vs.  $T$ , ocasionando a desconsideração dessa função para as etapas que se seguiram. Assim, a partir das estimativas iniciais dos parâmetros do modelo obtidos com o algoritmo mostrado na Figura 20, uma nova rotina de cálculos foi desenvolvida no software *Scilab* para a previsão das propriedades termodinâmicas de interesse, a saber, parâmetro de solubilidade, densidade, velocidade do som, coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade isotérmica. Vale ressaltar que nesta etapa não se objetivou a recuperação do fator de compressibilidade crítico experimental ( $Z_c$ ) das substâncias.

#### 4.4.3. Previsão das propriedades termodinâmicas a partir da equação de estado cúbica de três parâmetros

Nesta etapa o modelo foi avaliado quanto a seu desempenho em correlacionar os dados de parâmetro de solubilidade, densidade, velocidade do som, coeficiente de expansão térmica e de compressibilidade isotérmica de hidrocarbonetos tipicamente encontrados em frações  $C_{7+}$  de petróleos os quais estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14 - Hidrocarbonetos utilizados para o ajuste da equação de estado cúbica, quantidade de dados por substância ( $n_{exp}$ ), faixa de temperatura ( $T$ ) e respectivas referências dos dados de velocidade do som e densidade.

Substância	$n_{exp}$	$T$ (°C)	Referência
Dodecano	15	20 -160	NIST
Tetradecano	8	20 -160	Khasanshin; Shchemelev (2002)
Pentadecano	10	20 -110	Daridon <i>et al.</i> , (2002)
Hexadecano	14	20 -150	Korotkovskiy <i>et al.</i> , (2011)
Heptadecano	9	30 -110	Daridon <i>et al.</i> , (2002)
Octadecano	8	40 -110	Dutour <i>et al.</i> , (2000)
Nonadecano	8	40 -110	Dutour <i>et al.</i> , (2000)
Eicosano	8	50 -120	Dutour <i>et al.</i> , (2001b)
Docosano	8	50 -120	Dutour <i>et al.</i> , (2001b)
Benzeno	8	15 - 50	Olmos <i>et al.</i> , (2007)
Tolueno	8	15 - 50	Olmos <i>et al.</i> , (2007)
Etil-benzeno	8	15 - 50	Olmos <i>et al.</i> , (2007)
P-xileno	5	15 - 35	Mosteiro <i>et al.</i> , (2009)
Ciclohexano	7	20 - 80	NIST
Tetralina	6	20 - 70	Paredes <i>et al.</i> , (2011)

O primeiro teste aplicado ao modelo foi similar ao descrito na Seção 4.2.2, porém, utilizando as formas funcionais de  $a_c \cdot \alpha(T)$  (T<sub>wu</sub> e M-C) e  $b_c \cdot \tau(T)$ , ou seja, o modelo foi utilizado para correlacionar  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$ ,  $\beta$  e  $k_T$  dos hidrocarbonetos presentes na Tabela 14 a partir das estimativas iniciais obtidas com a estratégia demonstrada na Figura 20. Nesta etapa, os parâmetros foram ajustados individualmente para cada substância. Como resultado, foi possível observar que a função  $\alpha(T)_{T_{wu}}$ , embora tenha ocasionado baixos desvios médios para  $\delta$ ,  $\rho$  e  $\beta$  (2,1; 0,2; 5 %, respectivamente), levou a desvios significativos para  $k_T$  (com média de

9% e máximo de 15 %) para as substâncias da Tabela 14 com relação aos dados de referência. Por outro lado, a função  $\alpha(T)_{M-C}$  resultou em um ganho de desempenho significativo para a EEC proposta. O modelo apresentou desvios menores tanto para  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$  e  $\beta$  quanto para  $k_T$ , sendo os desvios médios da ordem de 1,8; 1,0; 0,1; 3,5 e 2,6 %, respectivamente.

Portanto, somente a partir da função  $\alpha(T)$  proposta por Mathias e Copeman (1983) e da função  $\tau(T)$  de Chen e Kreglewski (1977) o modelo foi capaz de correlacionar adequadamente o parâmetro de solubilidade fornecendo baixos desvios para as outras propriedades PVT. Dessa forma, as etapas subsequentes da modelagem seguiram-se a partir da equação de estado cúbica proposta (Eq. 3.22) composta pelas funções  $\alpha(T)_{M-C}$  e  $\tau(T)$  (Eqs. 2.77 e 3.23).

A partir da metodologia descrita na Seção 3.3, pode-se perceber que o modelo proposto neste tese é hábil em fornecer valores de fator de compressibilidade crítico dependente da substância. No entanto, ao se impor a recuperação do valor experimental, o modelo perdeu rendimento de maneira global, ou seja, forneceu erros maiores para todas as propriedades calculadas. Então, com a motivação dos bons resultados obtidos com a estratégia de cálculo demonstrada por meio das Figuras 19 e 20, nesta tese duas modificações foram propostas a partir das funções  $\alpha(T)_{M-C}$  e  $\tau(T)$  para que o modelo obtivesse maior robustez. A primeira foi introduzir um termo a mais na função  $\alpha(T)_{M-C}$ , de acordo com a Equação 4.21.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + a_1(1 - T_r^{1/2}) + a_2(1 - T_r^{1/2})^2 + a_3(1 - T_r^{1/2})^3 + a_4(1 - T_r^{1/2})^4 \right]^2 \quad (4.21)$$

A segunda modificação foi introduzir uma dependência linear dos parâmetros  $b_1$  e  $b_2$  da função  $\tau(T)$  com a temperatura como se segue:

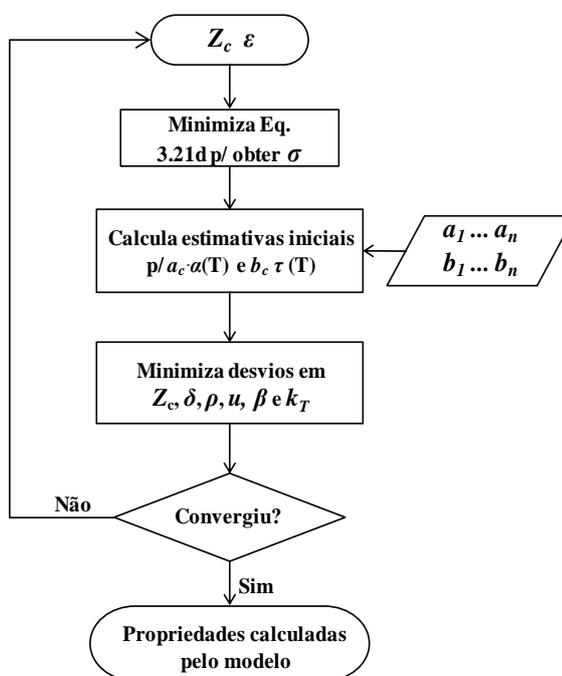
$$\tau(T) = \left[ \frac{1 - (b_{1,1} + b_{1,2}T^{-1}) \cdot \exp[(b_{2,1} + b_{2,2}T^{-1})/T]}{1 - (b_{1,1} + b_{1,2}) \cdot \exp[(b_{2,1} + b_{2,2})/T_c]} \right]^3 \quad (4.22)$$

Neste ponto, alguns comentários quanto à exigência de uma estratégia que forneça uma boa descrição do ponto crítico devem ser fornecidos. A partir da equação de Clausius-Clapeyron, o gráfico de  $\ln P^{sat}$  vs.  $1/T$  fornece aproximadamente uma reta cuja inclinação é dada por  $\Delta_{vap}h/R$ . Portanto, uma vez que um modelo preveja adequadamente  $\delta$  e  $\rho$ , indiretamente também prevê adequadamente a entalpia de vaporização. Isto quer dizer que, ainda que o modelo acerte a inclinação da reta  $\ln P^{sat}$  vs.  $1/T$ , ele pode estar fornecendo dados

calculados a partir de qualquer uma das infinitas retas paralelas à que descreve os dados experimentais. Por outro lado, prever adequadamente  $\Delta_{vap}h$  mantendo uma boa descrição do ponto crítico é uma maneira de garantir certa expectativa de que o modelo preserva coerência física para valores de pressão de vapor, como, por exemplo, garantir que substâncias mais leves possuam pressões de vapor maiores que substâncias pesadas.

A partir das modificações propostas pelas Equações 4.21 e 4.22, um parâmetro  $\varepsilon$  dependente da substância é proposto a partir da equação de estado cúbica genérica por meio do sistema de Equações 3.21, impondo a restrição de recuperação do ponto crítico experimental de cada substância. Como  $Z_c$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$  estão correlacionados a partir da Equação 3.21d, o parâmetro  $\sigma$  foi calculado a partir da solução da Equação 3.21d, uma vez que valores de  $Z_c$  e  $\varepsilon$  são fornecidos. A Figura 21 mostra de forma sucinta o algoritmo desenvolvido para obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros ajustáveis das funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$ , além dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  impondo a obtenção do fator de compressibilidade crítico experimental para o cálculo das propriedades de interesse.

Figura 21 - Fluxograma do algoritmo desenvolvido para obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  e das funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$  para o cálculo das propriedades de interesse.



Portanto, foi desenvolvida uma equação de estado cúbica de três parâmetros (temperatura, pressão e fator acêntrico críticos, não incluindo aqui os demais parâmetros do

modelo específicos para cada substância, pois os mesmos serão calculados na próxima fase a partir de funções universais) para prever  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$ ,  $\beta$  e  $k_T$  de hidrocarbonetos puros, que também inclui a recuperação do fator de compressibilidade crítico experimental, dependente da substância. Os erros em  $Z_c$  foram menores que 0,1 % para todos os casos. A Tabela 15 mostra os desvios percentuais médios ( $DPM\%$ ) entre as propriedades calculadas com o modelo e os dados experimentais (ou pseudoexperimentais - DIPPR), calculados a partir dos dados de velocidade do som, densidade e capacidade calorífica a pressão constante (valores de referência).

Tabela 15 - Desvios percentuais médios ( $DPM\%$ ) entre as propriedades calculadas com o modelo e os dados de referência.

Substância	$\delta$	$\rho$	$u$	$k_T$	$\beta$
	$DPM\%$				
Dodecano	0,58	0,09	0,05	1,43	4,77
Tetradecano	0,46	0,08	0,02	1,54	5,21
Pentadecano	0,10	0,02	0,04	0,60	2,19
Hexadecano	0,25	0,06	0,02	1,13	4,21
Heptadecano	0,07	0,02	0,03	0,46	1,72
Octadecano	0,04	0,01	0,02	0,36	1,33
Nonadecano	0,04	0,03	0,03	0,33	1,32
Eicosano	0,02	0,02	0,03	0,43	1,40
Docosano	0,03	0,02	0,01	0,38	1,34
Benzeno	0,11	< 0,01	0,05	0,22	0,39
Tolueno	0,06	< 0,01	0,03	0,15	0,33
Etil-benzeno	0,06	< 0,01	0,03	0,11	0,33
P-xileno	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05	0,11
Ciclohexano	0,62	0,02	0,28	0,92	1,39
Tetralina	0,03	0,00	0,02	0,26	0,68

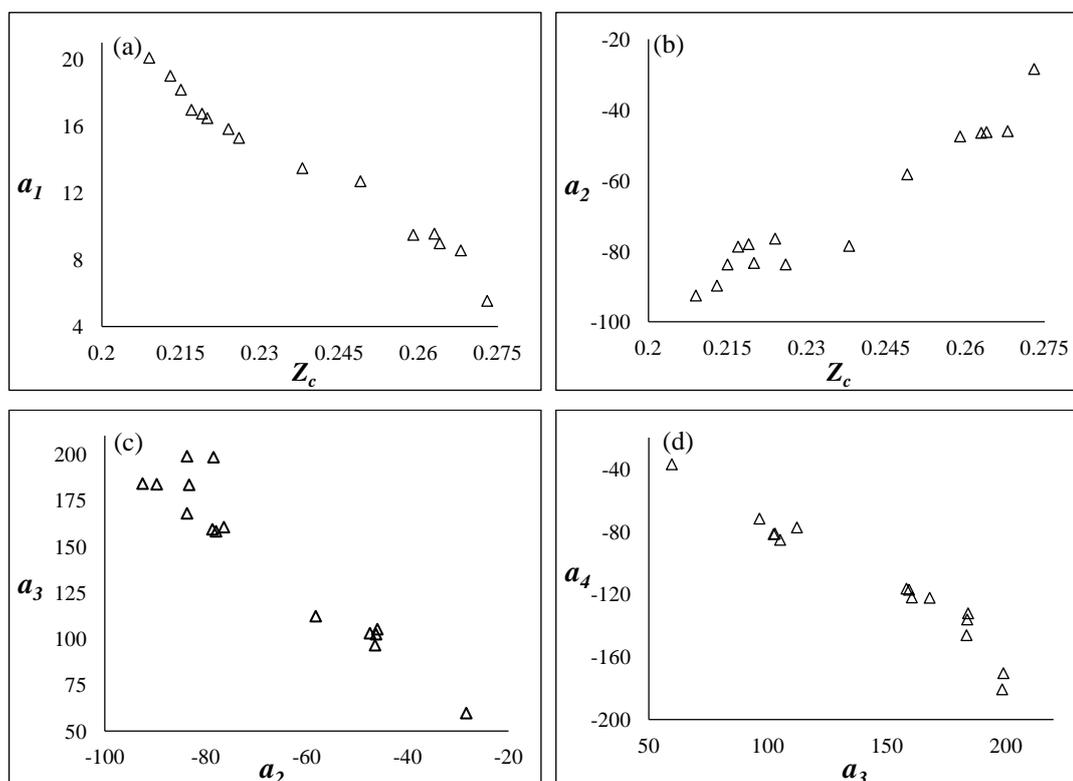
De fato, as modificações propostas pelas Equações 4.21 e 4.22, além da obtenção do parâmetro  $\sigma$  com a Equação 3.21d, habilitou a EEC proposta a calcular as propriedades de interesse com baixos desvios, recuperando com alta precisão o fator de compressibilidade crítico. No Apêndice G estão disponibilizados os parâmetros do modelo ajustados individualmente para cada substância, os quais fornecem aos resultados mostrados na Tabela 15.

#### 4.4.4. Generalização do modelo

Como a motivação para o desenvolvimento do modelo é a previsão de propriedades de sistemas monofásicos (com foco principal no parâmetro de solubilidade) que tenham aplicação para caracterização de óleos mortos (petróleo obtido nas condições de tanque), uma etapa de transição entre o ajuste do modelo a partir de substâncias puras e sua aplicação em petróleos foi necessária a fim de livrar o modelo da dependência do conhecimento de alguns parâmetros específicos dependentes da substância, por exemplo, as propriedades críticas, uma vez que esta demanda é inconveniente para petróleos.

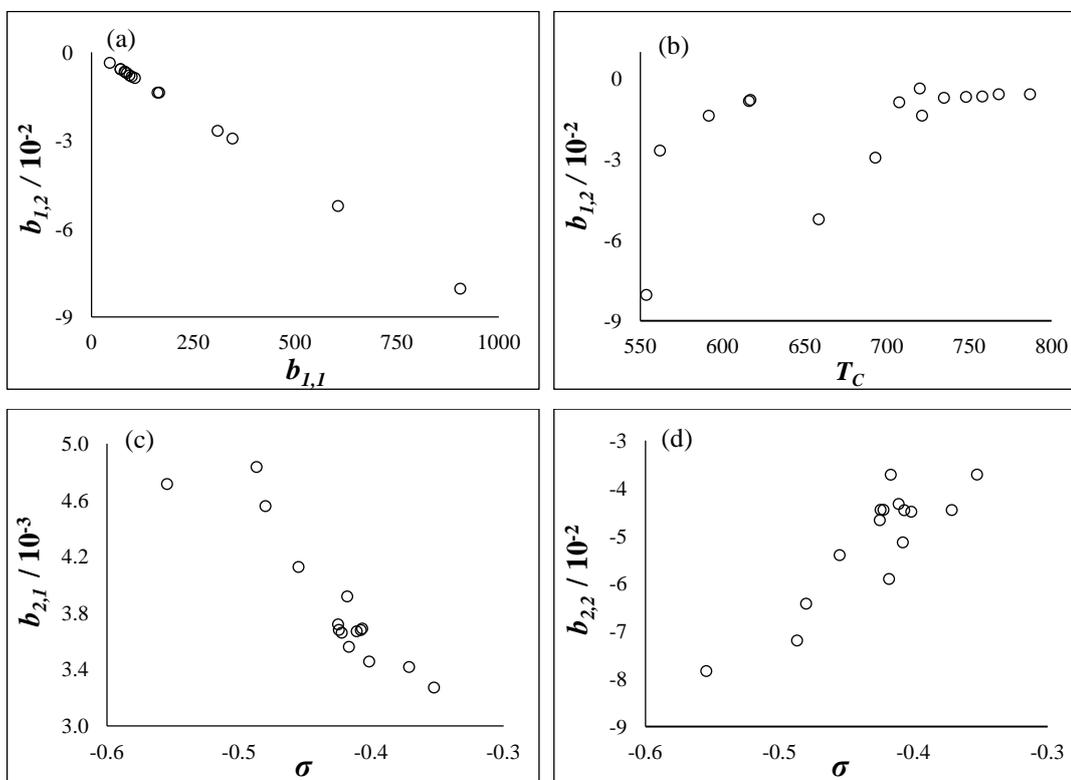
Assim, esta etapa se consistiu no desenvolvimento de correlações generalizadas para os parâmetros do modelo a partir de suas propriedades críticas. Essa alternativa torna-se adequadamente plausível quando se observam os valores dos parâmetros obtidos individualmente para cada substância a partir das funções modificadas  $\alpha(T)_{M-C}$  e  $\tau(T)$  (Eq. 4.21 e 4.22) vs. suas respectivas propriedades críticas, como mostram as Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Parâmetros da função  $\alpha(T)_{M-C}$  estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15. (a)  $a_1$  vs.  $Z_c$ . (b)  $a_2$  vs.  $Z_c$ . (c)  $a_3$  vs.  $a_2$ . (d)  $a_4$  vs.  $a_3$ .



Fonte: O autor, 2017.

Figura 23 - Parâmetros da função modificada  $\tau(T)$  estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15. (a)  $b_{1,2}$  vs.  $b_{1,1}$  (b)  $b_{1,2}$  vs.  $T_c$ . (c)  $b_{2,1}$  vs.  $\sigma$ . (d)  $b_{2,2}$  vs.  $\sigma$ .

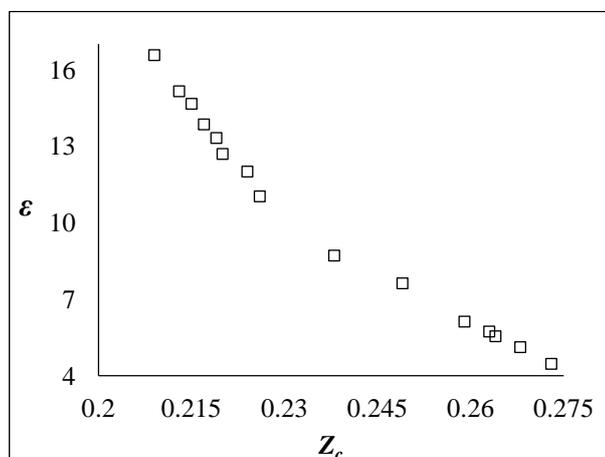


Fonte: O autor, 2017.

Além disso, os parâmetros  $\varepsilon$  estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15 forneceram excelente correlação com o fator de compressibilidade crítico, como se pode observar na Figura 24.

A partir do Método dos Mínimos Quadrados, curvas que representam as tendências obtidas com os pontos contidos nas Figuras 22, 23 e 24 foram ajustadas. Com isso, a partir das funções que descrevem tais curvas, foram obtidas funções generalizadas para os parâmetros do modelo a partir das quais todos os parâmetros das funções  $\alpha(T)_{M-C}$  e  $\tau(T)$  (Eq. 4.21 e 4.22) podem ser obtidos, além do parâmetro  $\varepsilon$ . Assim, obteve-se uma equação de estado cúbica generalizada capaz de correlacionar dados de parâmetros de solubilidade, densidade, velocidade do som, coeficientes de compressibilidade isotérmica e de expansão térmica dos hidrocarbonetos.

Figura 24 - Valores dos parâmetros  $\varepsilon$  estimados individualmente para cada substância presente na Tabela 15 versus seus respectivos fatores de compressibilidade crítico.



Fonte: O autor, 2017.

Posteriormente, o modelo passou por uma segunda etapa de otimização a partir das expressões generalizadas dos parâmetros. Portanto, após esta segunda etapa de otimização dos parâmetros, para uma determinada substância apenas informando  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $Z_c$  e  $\varepsilon$  em uma dada temperatura e pressão, o modelo é capaz de calcular  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$ ,  $\beta$  e  $k_T$ . A Tabela 16 mostra os desvios percentuais médios obtidos entre as propriedades previstas a partir da equação de estado cúbica generalizada proposta por esta tese e os valores de referência (experimentais ou pseudoexperimentais). No Apêndice G podem ser encontradas as expressões generalizadas utilizadas para previsão dos parâmetros de entrada do modelo.

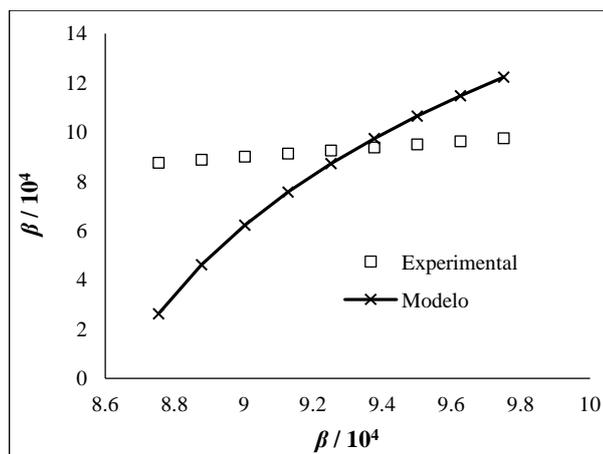
A partir da Tabela 16 é possível perceber que a generalização do modelo permitiu uma boa previsão do parâmetro de solubilidade, densidade e da velocidade do som. Os desvios em  $k_T$  podem ser considerados aceitáveis, uma vez que, excluindo-se os hidrocarbonetos aromáticos, o erro médio de previsão é de 6,5 %; além disso, esta propriedade usualmente apresenta desvios de previsão maiores que os apresentados na Tabela 16 a partir das EEC's. Por outro lado, ainda que desvios em  $\beta$  possam ser considerados relevantes, verificou-se que (excluindo-se benzeno, tolueno, etil-benzeno e p-xileno) os erros em  $\beta$  seguem a tendência mostrada na Figura 25. Ou seja, o modelo prevê adequadamente o ponto central da curva que descreveria os dados experimentais, porém, errando a inclinação.

Tabela 16 - Desvios percentuais médios (*DPM%*) entre as propriedades calculadas com o modelo a partir de correlações generalizadas para os parâmetros de entrada e os dados de referência.

Substância	$\delta$	$\rho$	$u$	$k_T$	$B$
	<i>DPM%</i>				
Dodecano	1,53	0,59	2,58	7,87	13,27
Tetradecano	1,37	0,55	0,88	7,17	23,64
Pentadecano	1,15	1,32	0,98	5,49	24,57
Hexadecano	1,98	0,95	2,34	7,03	31,59
Heptadecano	1,35	0,45	0,78	5,12	25,83
Octadecano	1,34	0,24	0,67	4,57	21,47
Nonadecano	1,61	0,34	0,37	4,91	20,81
Eicosano	1,60	0,80	0,27	5,24	18,89
Docosano	2,25	0,76	0,96	8,89	21,03
Benzeno	0,59	0,42	1,63	16,65	34,02
Tolueno	0,73	0,82	1,57	17,82	36,43
Etil-benzeno	3,16	0,44	1,15	14,56	38,81
P-xileno	2,55	0,37	0,99	16,19	39,92
Ciclohexano	2,01	0,66	2,72	9,43	29,47
Tetralina	1,27	0,23	0,70	6,38	17,94
Erro médio	1,63	0,60	1,24	9,15	26,51

Em resumo, a equação de estado cúbica generalizada foi capaz de prever com precisão o parâmetro de solubilidade mantendo uma boa descrição da densidade e da velocidade do som, além de recuperar o valor experimental do fator de compressibilidade crítico a depender da substância. Também forneceu desvios considerados aceitáveis para previsão do coeficiente de compressibilidade isotérmico. No entanto, o modelo apresentou desvios elevados para o coeficiente de expansão térmica. Desta forma, o desempenho geral da equação de estado cúbica proposta é satisfatório, avançando em áreas reconhecidamente complexas para essa classe de modelos, e, portanto, apresentando grande potencial para previsão de propriedades PVT dos petróleos.

Figura 25 - Coeficientes de expansão térmica experimental e calculados a partir do modelo.



Fonte: O autor, 2017.

#### 4.4.5. Avaliação da equação de estado cúbica para petróleos

Para a utilização da equação de estado desenvolvida e apresentada entre as Seções 4.4.1 a 4.4.4 é necessário o conhecimento de algumas informações que são dependentes da substância em questão, por exemplo, as propriedades críticas e a massa molar. Entretanto, ainda que para petróleos algumas dessas propriedades possam ser estimadas por métodos empíricos, existem grandes incertezas acerca da precisão desses métodos, justamente pela impossibilidade de uma avaliação quantitativa dos resultados a partir de dados de referência confiáveis. Desta forma, nesta Seção serão analisados os princípios de um método de estimação de propriedades termofísicas a partir da equação de estado cúbica proposta nesta tese para o qual é necessário informar somente dados de sistemas monofásicos passíveis de medição direta, inclusive para petróleos, tais como a densidade, a velocidade do som e a capacidade calorífica a pressão constante numa dada temperatura.

Uma vez que se propõe uma forma funcional preditiva relacionando  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $k_T$  e  $\beta$  (Seção 4.4.4), a qual é particularmente eficiente em prever  $\delta$ ,  $\rho$  e  $u$ , foi desenvolvido um algoritmo que, fornecendo-se como dado de entrada  $\rho$ ,  $u$  e  $C_p$  da fase líquida a uma dada temperatura e pressão, minimiza os desvios entre a densidade e a velocidade do som experimentais e os valores calculados pelo modelo para essas duas propriedades. Para isso, as variáveis de ajuste são justamente as propriedades críticas  $T_c$ ,  $P_c$  e  $Z_c$  de acordo com as Equações G1 a G9 (Apêndice G). Como a massa molar também deve ser informada como

dado de entrada do modelo, e uma vez que essa informação nem sempre está disponível para petróleos, também se propõe um modelo para previsão da massa molar baseado na relação de energia potencial de dois parâmetros a partir do potencial de Lennard-Jones (ver Seção 4.3.2) do tipo  $M = f(u, \rho)$  aplicável para o caso de dois parâmetros entrada, de acordo com a Equação 4.23.

$$\frac{M}{g \cdot mol^{-1}} = k_1 \exp(k_2 u + k_3 \rho + k_4 u \rho) u^{k_5} \rho^{k_6} \quad (4.23)$$

onde  $u$  e  $\rho$  devem ser informados a 20 °C, e  $k_1$  a  $k_6$  são parâmetros ajustáveis cujos valores são  $9,286 \cdot 10^{-5}$ ; 15,452; -2,425; -2,216; -15,843 e 13,894, respectivamente.

A Figura 26 resume a modificação realizada no algoritmo do modelo (comparar com Figura 21) para permitir que sejam calculadas as propriedades de interesse somente a partir dos dados de  $\rho$ ,  $u$  e  $C_p$  como dados de entrada. Para validar a metodologia apresentada na Figura 26, o algoritmo foi testado para algumas das substâncias puras encontradas na Tabela 16, como também para substâncias que não foram incluídas em qualquer etapa de otimização do modelo. Os resultados podem ser observados na Tabela 17.

Figura 26 - Modificação no algoritmo do modelo para calcular as propriedades de interesse somente a partir da densidade e velocidade do som como dados de entrada.

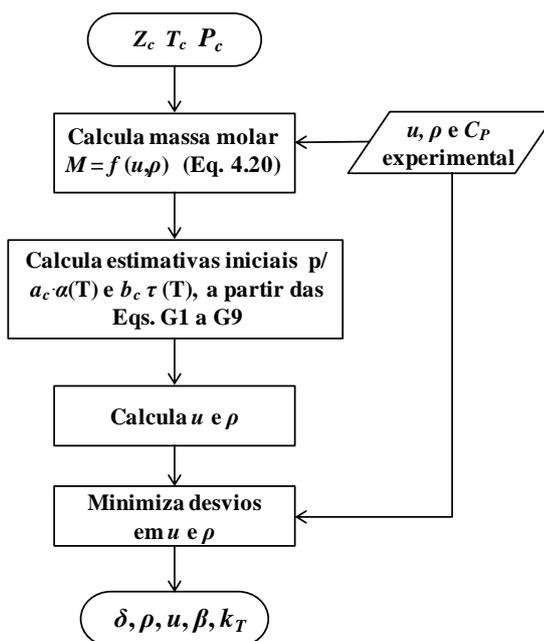


Tabela 17 - Desvios percentuais médios entre os valores de  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $k_T$ , e  $\beta$  calculados com modificação apresentada na Figura 26 e os dados de referência.

Substância	$\delta$	$\rho$	$u$	$k_T$	$B$
	DPM%				
n-Heptano <sup>a</sup>	4,1	0,1	0,1	11,1	31,7
n-Dodecano	0,6	0,1	0,4	5,3	17,4
Ciclohexano	1,7	0,3	0,3	15,1	33,6
1-Metil-naftaleno <sup>a</sup>	0,4	0,1	0,2	10,0	35,9
Tetralina	0,2	0,1	0,5	4,8	12,7
Erro médio	1,4	0,1	0,3	9,3	26,3

<sup>a</sup>Não utilizados no banco de dados usado na estimação de parâmetros.

Como se pode notar, a partir da Tabela 17, o desempenho do modelo com a modificação no algoritmo é eficiente, pois fornece valores preditos para  $\delta$ , e correlacionados para  $\rho$  e  $u$ , com baixos desvios e, além disso, prevê valores para  $k_T$  e  $\beta$  com desvios da mesma magnitude dos obtidos com a generalização do modelo (Seção 4.4.4, Tabela 16). Vale ressaltar que os resultados obtidos para n-heptano e 1-metil-naftaleno são particularmente importantes, uma vez que essas substâncias não participaram de nenhuma etapa de otimização do modelo e, ainda sim, os desvios apresentados entre os valores previstos pelo modelo e os dados de referências são baixos ( $\delta$ ,  $\rho$  e  $u$ ) e compatíveis com os apresentados pelas demais substâncias presentes na Tabela 16. Com isso, a partir da validação do algoritmo, a próxima etapa consistiu na avaliação da modelagem para petróleos. A Tabela 18 mostra as propriedades experimentais dos petróleos P1 a P4 utilizadas nesta etapa do presente trabalho.

Tabela 18 - Parâmetro de solubilidade, densidade, velocidade de som e coeficientes de compressibilidade isotérmica, expansão térmica e capacidade calorífica a pressão constante dos petróleos P1, P2, P3 e P4 a 25 °C.

Petróleo	Propriedade					
	$\delta / MPa^{1/2}$ <sup>a</sup>	$\rho / kg\ m^{-3}$	$u / m\ s^{-1}$	$10^{10} k_T / Pa^{-1}$	$10^4 \beta / K^{-1}$	$C_P / JK^{-1}kg^{-1}$
P1	17,8	833,8	1337,8	7,82	8,69	2415,5
P2	16,7	803,2	1301,5	8,79	9,26	2165,4
P3	17,3	832,6	1338,1	7,90	8,48	2325,6
P4	19,0	888,9	1410,8	6,67	7,81	2017,9

<sup>a</sup> Obtido a partir do método pseudoexperimental mostrado na Seção 2.3.6 (Eq. 2.53 ou 2.54), Tabela 10 (M1).

A Tabela 19 mostra os valores previstos de  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$ ,  $k_T$  e  $\beta$  obtidos a partir da modificação do algoritmo do modelo mostrado na Figura 26 para os petróleos P1 a P4, como também os desvios percentuais médios em comparação com os dados experimentais presentes na Tabela 18.

Tabela 19 - Valores previstos para  $\delta$ ,  $u$ ,  $\rho$ ,  $k_T$  e  $\beta$  a partir da modificação do algoritmo do modelo mostrado na Figura 26 para os petróleos P1, P2, P3 e P4 a 25 °C.

Petróleo	Propriedade				
	$\delta / MPa^{1/2}$	$\rho / kg\ m^{-3}$	$u / m\ s^{-1}$	$10^{10} k_T / Pa^{-1}$	$10^4 \beta / K^{-1}$
P1	17,6	833,9	1337,4	7,74	8,38
P2	17,0	803,6	1300,1	7,76	4,83
P3	17,5	833,1	1338,1	7,89	8,47
P4	18,9	889,5	1409,7	6,84	8,44
<i>DPM%</i>	1,15	0,05	0,05	3,85	14,90

Com os resultados da Tabela 19 é possível afirmar que a metodologia proposta nesta tese para a previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos a partir de uma equação de estado cúbica generalizada é eficaz, pois os valores previstos para o parâmetro de solubilidade dos petróleos somente a partir da informação dos dados de  $u$ ,  $\rho$  e  $C_p$  são completamente compatíveis com os parâmetros de solubilidade previstos para os petróleos P1 a P4 a partir do método pseudoexperimental M1 o qual foi exaustivamente investigado. Além disso, o modelo proposto nesta tese também prevê com baixos desvios os coeficientes de compressibilidade isotérmica dos petróleos avaliados. Assim, os resultados atingidos com a equação de estado cúbica proposta são, portanto, um avanço considerável na modelagem termodinâmica de propriedades físico-químicas de petróleos e uma grande contribuição para o estado da arte.

Portanto, uma equação de estado cúbica foi estendida à modelagem de petróleos em condição de tanque. O modelo possui três parâmetros ajustáveis os quais são justamente as propriedades críticas  $Z_c$ ,  $T_c$  e  $P_c$  dos petróleos. Assim, o modelo desenvolvido propicia uma descrição consistente de algumas propriedades termodinâmicas às quais são de difícil obtenção via EEC e, apesar da simplicidade de sua formulação, o modelo desenvolvido nessa tese exhibe grande potencial para ser estendido a outros problemas, como, por exemplo, a modelagem de propriedades PVT dos petróleos em condições de poço.

## CONCLUSÃO

A hipótese básica da existência de um parâmetro de solubilidade crítico a partir do qual a fração menos solúvel dos asfaltenos começa a se separar a partir de uma fase líquida foi verificada experimentalmente tanto em petróleos brasileiros (oriundos tanto do pós e como do pré-sal) quanto em misturas sintéticas apolares. O valor do parâmetro de solubilidade crítico (chamado de parâmetro de floculação) é  $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ . A partir dessa observação, foi proposto um método pseudoexperimental para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos baseado em dados de floculação do asfalteno. O método proposto se mostrou robusto para ser utilizado em modelos de compatibilidade e estabilidade de petróleos baseados em dados de parâmetro de solubilidade. Além disso, as investigações conduziram à conclusão de que os petróleos brasileiros que não possuem o corte de asfalteno insolúvel em n-heptano possuem um parâmetro de floculação de cerca de  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  menor que o valor reportado para os petróleos brasileiros que possuem o corte de asfalteno insolúvel em n-heptano. Dentro desse contexto, a partir do reporte de prévio estudo que demonstra as condições ótimas nas quais os ensaios de floculação de asfaltenos devem ser conduzidos (Santos, 2011), a qualidade dos dados de floculação de asfalteno via titulação do petróleo com n-heptano também foi levado em consideração, Dessa forma, foi demonstrado que a partir de dados experimentais mais precisos do equilíbrio asfalteno/malteno, aliados a boas estratégias numéricas para a modelagem termodinâmica da floculação a partir do modelo de Flory-Huggins forneceram resultados precisos, fato que contraria alguns renomados trabalhos já publicados na literatura. Particularmente, a modificação proposta por Kikic (1980) no termo combinatorial de FH, além da substituição do parâmetro de solubilidade de Hildebrand pelo parâmetro de solubilidade de Hansen no termo energético, como propostos por Lindvig (2002), melhoraram significativamente o desempenho do modelo de Flory-Huggins quando aplicado para previsão do comportamento de solubilidade do asfalteno em vários solventes, incluindo solventes polares e associativos.

Vários dos principais modelos atualmente utilizados para previsão do parâmetro de solubilidade de petróleos foram avaliados criticamente a partir dos resultados de previsão de compatibilidade entre petróleos. Como resultado, demonstrou-se que alguns dos mais recomendados modelos pela literatura podem conduzir a significativos erros de previsão de compatibilidade e estabilidade dos asfaltenos ainda que forneçam dados coerentes de parâmetro de solubilidade para o petróleo. Assim, nesta tese se estabeleceu que, além do valor

do parâmetro de solubilidade previsto para o petróleo, outras informações auxiliares devem ser observadas para avaliar a robustez de um determinado modelo, como, por exemplo, (i) observar a inclinação das curvas de parâmetro de solubilidade dos cortes de um petróleo versus suas respectivas temperaturas de ebulição, (ii) verificar a hipótese de aditividade volumétrica para o parâmetro de solubilidade e (iii) atentar para a previsão de propriedades assintóticas, como a entalpia de vaporização mássica. Nesta etapa, dois modelos se destacaram fornecendo bons resultados nos diversos métodos de avaliação aplicados aos modelos, a saber, o modelo M3 (Correra *et al.*, 2005) e o M4 (Vargas; Chapman, 2010).

Novos modelos para previsão de parâmetro de solubilidade de petróleos também são apresentados nesta tese. Esses modelos se baseiam tanto em um método indireto de obtenção da pressão interna a partir de dados de sistemas monofásicos, como a densidade, a velocidade do som e a capacidade calorífica a pressão constante, quanto somente a partir dos dados de densidade e velocidade do som. Os modelos propostos são robustos e mais acurados que outras propostas já disponíveis na literatura, pois preveem com maior acurácia a variação do parâmetro de solubilidade devido à variação de temperatura, como também são mais precisos para a previsão do parâmetro de solubilidade de misturas de hidrocarbonetos quando comparados com o valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand levando-se em consideração a usual hipótese de aditividade volumétrica. Além disso, a compatibilidade dos petróleos e a estabilidade dos asfaltenos foram adequadamente previstas por meio desses modelos, demonstrando que o par (velocidade do som, densidade) é adequado para ser utilizado no modelo proposto por Riazi (2005), o qual é baseado na relação da energia potencial de dois parâmetros obtida a partir do potencial de interação de Lennard-Jones, para previsão de propriedades termofísicas de fluidos de petróleo.

Por fim, nesta tese foi desenvolvida uma equação de estado cúbica generalizada parametrizada somente com dados de sistemas monofásicos mais o parâmetro de solubilidade. Essa equação se mostrou capaz de prever não só o parâmetro de solubilidade dos hidrocarbonetos e dos petróleos, como também outras propriedades termodinâmicas, como o coeficiente de expansão térmica e a coeficiente de compressibilidade isotérmica, além de correlacionar com precisão a velocidade do som e a densidade. Além disso, a equação de estado proposta recupera adequadamente o fator de compressibilidade crítico experimental dependente da substância, apresentando-se, portanto, com grande potencial de utilização para as condições críticas. Esse resultado significa um grande avanço em áreas ainda problemáticas para utilização das equações de estado cúbicas, pois, a partir dos numerosos estudos que já existem sobre o tema, essa é reconhecidamente uma tarefa complexa quando se lida com esse

tipo de modelo. Desta forma, o bom rendimento desse modelo para petróleos pode ser atribuído a uma estratégia numérica robusta que focou em prever o parâmetro de solubilidade de petróleos enquanto mantém uma boa descrição de outras propriedades termodinâmicas de interesse obtidas a partir das relações PVT. Ao mesmo tempo, a equação de estado cúbica desenvolvida nesta tese é especialmente interessante pela sua simplicidade, já que, a partir de poucos dados (todos passíveis de medição direta), propriedades importantes em diversas etapas de produção do petróleo podem ser previstas.

### Proposição de Trabalhos futuros

- Investigar a dependência do parâmetro de floculação dos asfaltenos em função da variação da pressão e da temperatura. Esta análise é especialmente importante para estudos do equilíbrio de fases dos asfaltenos em óleos vivos;
- Como dados experimentais de velocidade do som e densidade de hidrocarbonetos pesados (acima de  $C_{10}$ ) em temperaturas acima de 200 °C são extremamente escassos na literatura, esforços podem ser direcionados no sentido da obtenção de tais dados. Isso facilitaria a compatibilização desses dados aos do ELV de hidrocarbonetos  $C_{10+}$  que se encontram disponíveis na literatura. A parametrização de equações de estado a partir dos dados de velocidade do som e densidade poderiam incorporar também dados do ELV, o que potencialmente poderia conduzir a modelos mais robustos;
- Outras formas funcionais para as equações que descrevem a generalização dos parâmetros das funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$  devem ser testadas na tentativa de minimizar os desvios apresentados para a previsão do coeficiente de expansão térmica dos hidrocarbonetos;
- Outras funções  $\alpha(T)$  e  $\tau(T)$  podem ser testadas a partir da metodologia de parametrização de equações de estado cúbicas apresentada nesta tese;
- Avaliar a possibilidade da inclusão do termo associativo na equação de estado cúbica proposta nesta tese, uma vez que a interação asfaleno-asfaleno pode ocorrer via associação química.

## REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, D. F.; MOOSAVIAN, M. A.; MONTAZER, R. M. M.; OMIDKHAH, M. R.; BAHMANIAR, H. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances. *Fluid Phase Equilib.*, v. 288, p. 67-82, 2010a.

ABDOLLAHI D. F.; MOOSAVIAN, M. A.; MONTAZER, R. M. M.; OMIDKHAH, M.R.; BAHMANIAR, H. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state: Part II - parametric evaluation *Fluid Phase Equilib.*, v. 291, p. 48-58, 2010b.

ABEDINI, A.; ASHOORI, S.; TORABI, F.; SAKI, Y.; DINARVAND, N. Mechanism of the reversibility of asphaltene precipitation in crude oil. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 78, p. 316-320, 2011.

ACEVEDO, S.; ESCOBAR, O.; ECHEVARRIA, L.; GUTIÉRREZ, L.; MÉNDEZ, B. Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility. *Energy Fuels*, v. 18, p. 305-311, 2004.

AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W. An asphaltene association model analogous to linear polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 4664-4672, 2001.

AGUIAR, J. I.; GARRETO, M. S.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. Microcalorimetry as a new technique for experimental study of solubility parameters of crude oil and asphaltenes. *Energ Fuel*, v. 28, p. 409 - 416, 2013.

AGUIAR, J. I.; MANSUR, C. R. E. Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet-visible spectroscopy. *Fuel*, v. 140, p. 462-469, 2015.

ALAVIANMEHR, M. M.; HOSSEINI, S. M.; MOHSENIPOUR, A. A.; MOGHADASI, J. Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model. *J. Mol. Liq.*, v. 218, p. 332-341, 2016.

ALTOÉ, R.; OLIVEIRA, M. C. K.; LOPES, H. E.; TEIXEIRA, C.; CIRILO, L. C. M.; LUCAS, E. F.; GONZALEZ, G. Solution behavior of asphaltic residues and deasphalted oil prepared by extraction of heavy oil. *Colloid Surface A*, v. 445, p. 59-66, 2014.

AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Fluid Phase Equilib.*, v. 232, p. 159-170, 2005.

ALBOUDWAREJ, H.; BECK, J.; SVRCEK, WY.; YARRANTON, H. W. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. *Energy Fuels*, v. 16, p. 462-469, 2002.

ALLEN, G.; GEE, G.; WISLON, G. J. Intermolecular forces and chain flexibility in polymers: internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids. *Polymer*, v. 1, p. 456-466, 1960.

ALSHAREEF, A. H.; SCHERER, A.; TAN, X.; AZYAT, K.; STRYKER, J. M., TYKWINSKI R. R.; GRAY, M. R. Formation of archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 25, p. 2130-2136, 2011.

ÁLVAREZ, E.; TREJO, F.; MARROQUÍN, G.; ANCHEYTA, J. The effect of solvent washing on asphaltenes and their characterization. *Pet. Sci. Technol.*, v. 33, p. 265-271, 2015.

AMINABHAVI, T. M.; BANERJEE, K. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 1-chloronaphthalene with benzene, methylbenzene, 1,4-dimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, and methoxybenzene at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 547-552, 1999.

AMOROS, J.; SOLANA, J. R.; VILAR, E. Behaviour of the internal pressure of liquids in accordance with variations in temperature, volume and cohesive energy density, *Mat. Chem. Phys.*, v. 10, p. 557-578, 1984.

ANDERSEN, S. I. Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes. *Energy Fuel*, v. 13, p. 315-322, 1999.

ANDREATTA, G.; GONCALVES, C. C.; BUFFIN, G.; BOSTROM, N.; QUINTELLA, C. M.; LARIOS, F. A.; PÉREZ, E.; MULLINS, O. C. Nanoaggregates and structure-function relations in asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 19, p. 1282-1289, 2005.

AQUINO, O. M. A.; ANDERSEN, S. I.; LIRA, G. C. Comparisons between asphaltenes from the dead and live-oil samples of the same crude oils. *Pet. Sci. Technol.*, v. 21, p. 1017-1041, 2003.

ASHOORI, S.; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; SALEHI, M. M. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egypt. J. Pet.*, v. 26, p. 209-213, 2017.

ASOMANING, S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Pet. Sci. Technol.*, v. 21, p. 581-590, 2003.

ASOMANING, S.; WATKINSON, A. P. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes. *Heat Transfer Eng.*, v. 21, p. 10-16, 2000.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure NIR spectroscopy, *Energy Fuels*, v. 16, p. 1287-1295, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D7061*: Standard test method for measuring n-heptane induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oils as separability number by an optical scanning device. West Conshohocken, 2012.

AYALA, M.; LOPEZ, E. L. H.; PEREZGASGA, L.; DUHALT, R. V. Reduced coke formation and aromaticity due to chloroperoxidase - catalyzed transformation of asphaltenes from Maya crude oil. *Fuel*, v. 92, p. 245-249, 2012.

BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P.; SCIGLIANO, J. M. Three dimensional solubility parameters and their relationship to internal measurements in polar and hydrogen bonding solvents, *J. Paint Technol.*, v. 43, p. 35-42, 1971.

BARTON, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. 2.ed. Florida: CRC Press, 1991, 739 p.

BARTON, A. F. M. Solubility Parameters. *Chem. Rev.*, v. 75, p. 732-756, 1975.

BASU, M. A.; SAMANTA, T.; DAS, D. Volumetric and acoustic properties of binary mixtures of tri-*n*-butyl phosphate with *n*-hexane, cyclohexane, and *n*-heptane from  $T = (298.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$ . *J. Chem. Thermodyn.*, v. 57, p. 335-343, 2013.

BÉHAR, E.; MOUGIN, P.; PINA, A. Integration of asphaltenes flocculation modeling into athos reservoir simulator. *Oil gas sci. technol.*, v. 58, p. 637-646, 2003.

BEHBAHANI, T. J.; GHOTBI, C.; TAGHIKHANI, V.; SHAHRABADI, A. A modified scaling equation based on properties of bottom hole live oil for asphaltene precipitation estimation under pressure depletion and gas injection conditions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 358, p. 212-219. 2013.

BEHBAHANI, T. J. GHOTBI, C.; TAGHIKHANI, V.; SHAHRABADI, A. investigation of asphaltene adsorption in sandstone core sample during CO<sub>2</sub> injection: experimental and modified modeling. *Fuel*, v. 133, p. 63-72, 2014.

BENSON, G. C.; HALPI, C. J. Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities of binary mixtures of *n*-octane with each of the hexane isomers at 298.15 K. *Can. J. Chem.* v. 65, p. 322-325, 1987.

BLANKS, R. F, PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, v. 3, p. 1-8, 1964.

BOLOTNIKOV, M. F.; NERUCHEV, Y. A.; MELIKHOV, Y. F.; VERVEYKO, V. N.; VERVEYKO, M. V. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 1095-1098, 2005.

BUCKLEY, J. S.; WANG, J.; CREEK, J. L. Solubility of the least-soluble asphaltene. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A, MARSHALL A. G. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. 1. ed. New York: Springer; 2007.

CARBONEZI, C. A.; ALMEIDA, L. C.; ARAUJO, BC.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Solution behavior of naphthenic acids and its effect on the asphaltenes precipitation onset. *Energy Fuels*, v. 23, p. 1249-1252, 2009.

CARBOGNANI, L.; OREA, M.; FONSECA, M. Complex nature of separated solid phases from crude oils. *Energ Fuels*, v. 13, p. 351-358, 1999.

CARPIO, E. D.; RODRÍGUEZ, S.; RONDÓN, M.; BORGES, B. Stability of Water-Boscan crude oil emulsions: effect of salts, alcohols and glycols. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 122, p. 542-550, 2014.

CASTELLANOS, D. O.; MODARESGHAZANI, J.; SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. W. Modeling the phase behavior of heavy oil and solvent mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 304, p. 74-85, 2011.

CHANDIO, Z. A.; RAMASAMY, M.; MUKHTAR, H. B. Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 94, p. 573-583, 2015.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.

CHEN, N. H. Generalized correlation for latent heat of vaporization. *J. Chem. Eng. Data*, v. 10, p. 207-210, 1965.

CHEN, Y.; MUTELET, F.; JAUBERT, J. N. Modeling the solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with the PC-SAFT equation of state. *J. Phys. Chem. B*, v. 116, p. 14375-14388, 2012.

CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the augmented van der Waals theory of fluids.: I. Pure Fluids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 81, p. 1048-1052, 1977.

CIMINO, R.; CORRERA, S.; SACOMANI, P. A.; CARNIANI, C. Thermodynamic modeling for prediction of asphaltene deposition in live oils. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 1995.

CORRERA, S.; GARCIA, D. M. Simplifying the thermodynamic modeling of asphaltenes in upstream operations. *Energy Fuels*, v. 21, p. 1243-1247, 2007.

CORRERA, S.; MERLINI, M.; LULLO, A. D.; GARCIA, D. M. Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements. *Spain Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9307-9315, 2005.

COSTA, L. M.; STOYANOV, S. R.; GUSAROV, S.; SEIDL, P. R.; CARNEIRO, J. W.; KOVALENKO, A. Computational study of the effect of dispersion interactions on the thermochemistry of aggregation of fused polycyclic aromatic hydrocarbons as model asphaltene compounds in solution. *J. Phys. Chem. A*, v. 118, p. 896-908, 2014.

DARIDON, J. L.; CARRIER, H.; LAGOURETTE, B. Pressure dependence of the thermophysical properties of n-pentadecane and n-heptadecane. *Int. J. Thermophys.*, v. 23, p. 697-703, 2002.

DASHIT, H. H.; RIAZI, M. R. Acoustic velocities in petroleum fluids: Measurement and prediction. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 124, p. 94-104, 2014.

DECHAINED, G. P.; MAHAM, Y.; TAN, X.; GRAY, M. R. Regular solution theories are not appropriate for model compounds for petroleum asphaltenes. *Energy Fuel.*, v. 25, p. 737-746, 2011.

DEHAGHANI, A. H. S.; BADIZAD, M. H. Inhibiting asphaltene precipitation from Iranian crude oil using various dispersants: Experimental investigation through viscometry and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilib.*, v. 442, p. 104-118, 2017.

DEY, R.; SAINI, A.; SHARMA, A. K.; PANDEY, J. D. Estimation of some important thermodynamic and thermophysical properties of ternary liquid mixtures from ultrasonic velocity and density data. *J. Mol. Liq.*, v. 195, p. 150-156, 2014.

DICKMANN, J. S.; HASSLER, J. C.; KIRAN, E. Modeling of the volumetric properties and estimation of the solubility parameters of ionic liquid + ethanol mixtures with the Sanchez–Lacombe and Simha–Somcynsky equations of state: [EMIM]Ac + Ethanol and [EMIM]Cl + ethanol mixtures. *J. Supercrit. Fluids*, v. 98, p. 86-101, 2015.

DORFMAN, M. E.; HILDEBRAND, J. H. Solubility. X. Solubility relations of stannic iodide. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 49, p. 729-737, 1927.

DU, J. L.; ZHANG, D. A Thermodynamic model for the prediction of asphaltene precipitation. *Pet. Sci. Technol.*, v. 22, p. 1023-1033, 2004.

DUTOUR, S.; DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B. High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> and n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 33, p. 765-774, 2001a.

DUTOUR, S.; LAGOURETTE, B.; DARIDON, J. L. High-pressure speed of sound, density and compressibility of Heavy Normal Paraffins: C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> and C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 34, p. 475-484. 2002.

DUTOUR, S.; DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B. Pressure and temperature dependence of the speed of sound and related properties in normal octadecane and nonadecane. *Int. J. Thermophys*, v. 21, p. 173-184, 2000.

DUTOUR, S.; DARIDON, J. L.; LAGOURETTE, B. Speed of sound, density, and compressibilities of liquid eicosane and docosane at various temperatures and pressures. *High Temperatures - High Pressures*, v. 33, p. 371-378, 2001b.

ESLAMIMANESH, A.; ESMAEILZADEH, F. Estimation of solubility parameter by the modified ER equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 291, p. 141-150, 2010.

ESMAEILZADEH, F.; ROSHANFEK, M. A new cubic equation of state for reservoir fluids. *Fluid Phase Equilib.*, v. 239, p. 83-90, 2006.

EYSSAUTIER, J.; LEVITZ, P.; ESPINAT, D.; JESTIN, J.; GUMMEL, J.; GRILLO, I.; BARRÉ, L. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and x-ray scattering. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 6827-6837, 2011.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. Prediction of asphaltene precipitation for kuwaiti crude using thermodynamic micellization model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 2748-2756, 2001.

FÁVERO, C. V. B.; MAQBOOL, T.; HOEPFNER, M.; AKBARI, N. H.; FOGLER, H. S. Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 244, p. 267-280, 2017

FAZELIPOUR, W.; POPE, G. A.; SEPEHRNOORI, K. Development of a fully implicit, parallel, EOS compositional simulator to model asphaltene precipitation in petroleum reservoirs. *Soc. Pet. Eng.*, v. 7, p. 5053-5070, 2008.

FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer Solution. *J. Chem. Phys.*, v. 10, p. 51-61, 1942.

FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. A modified Patel-Teja cubic equation of state: Part I - Generalized model for gases and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.*, v. 342, p. 8-22, 2013.

FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. A modified Patel-Teja cubic equation of state. Part II: Parameters for polar substances and its mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 364, p. 75-87, 2014.

FORERO, G. L. A.; VELÁSQUEZ, J. J. A. The Patel-Teja and the Peng-Robinson EoS's performance when Soave alpha function is replaced by an exponential function. *Fluid Phase Equilib.*, v. 332, p. 55-76, 2012.

FREITAS, S. V. D.; SANTOS, A.; MOITA, M. L. C.; ROMERO, L. A. F.; DIAS, T. P. V.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of speeds of sound of fatty acid ethyl esters and ethylic biodiesels. *Fuel*, v. 108, p. 840-845, 2013b.

FREITAS, S. V. D.; PAREDES, M. L. L.; DARIDON, J. L.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel*, v. 103, p. 1018-1022, 2013b.

FRIBERG, S. E. Micellization. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. 1.ed. New York: Springer, 2007.

FULLER, G. G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 254-257, 1976.

GAMA, G. R. (comunicação pessoal, 2014).

GAO, J.; LI, L. D.; ZHU, Z. Y.; RU, S. G. Vapor-liquid equilibria calculation for asymmetric systems using Patel-Teja equation of state with a new mixing rule. *Fluid Phase Equilib.*, v. 224, p. 213-219, 2004.

GARCIA, D. M.; ANDERSEN, S. I. Application of isothermal titration calorimetry in the investigation of asphaltene association. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A., MARSHALL A. G. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. 1. ed. New York: Springer; 2007.

GARRETO, M.; GONZÁLEZ, G.; RAMOS, A.; LUCAS, E. Looking for a model solvent to disperse asphaltenes. *Chem Chem Technol.*, v. 4, p. 317-323, 2010.

GARRETO, M. S. E.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. *Fuel.*, v. 113, p. 318-322, 2013.

GEORGE, J.; SASTRY, N. V. Measurements of densities, viscosities, speeds of sound and relative permittivities and excess molar volumes, excess isentropic compressibilities and deviations in relative permittivities and molar polarizations for dibutyl ether + benzene, + toluene and + p-xylene at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* v. 35, p. 1837-1853, 2003a.

GEORGE, J.; SASTRY, N. V. Thermophysical properties of binary mixtures of methyl methacrylate+di-ethers (ethyl, isopropyl, and butyl) at 298.15 and 308.15 K. *Int. J. Thermophys.*, v. 24, p. 1697-1719, 2003b.

GHANAVATI, M.; HASSANZADEH, H. J.; ABEDI, J. Application of Taylor dispersion technique to measure mutual diffusion coefficient in hexane + bitumen system. *AIChE J.*, v. 60, p. 2670-2682, 2014.

GOHARSHADI, E. K.; HESABI, M. Estimation of solubility parameter using equations of state. *J. Mol. Liq.*, v. 113, p. 125-132, 2004.

GONZALEZ, E. B.; GALEANA, C. L.; VILLEGAS, A. G. Asphaltene precipitation in crude oils: theory and experiments. *AIChE J.*, v. 50, p. 2552-2570, 2004.

GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities, densities, and speed of sound and derived properties of the binary systems acetic acid with water, methanol, ethanol, ethyl acetate and methyl acetate at T) (293.15, 298.15, and 303.15) K at atmospheric pressure. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 1590-1596, 2004.

GONZÁLEZ, G.; SOUSA, M. A.; LUCAS, E. F. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. *Energy Fuels*, v. 20, p. 2544-2551, 2006.

GOUAL, L.; SEDGHI, M.; ZENG, H.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; MULLINS, O. C. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and cluster by DC-conductivity and centrifugation. *Fuel*, v. 2480-2490, 2011.

GRABOSKI, M. S.; DAUBERT, T. E. A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 443-448, 1978.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A, MARSHALL A. G *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. 1.ed. New York: Springer, 2007.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C.; ESER, S.; MATHEWS, J.; YANG, M. G.; JONES, D. Asphaltene molecular size for solubility subfractions obtained by fluorescence depolarization. *Energy Fuels*, v. 17, p. 498-503, 2003.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes. *Pet. Sci. Technol.*, v. 19, p. 219-230, 2001.

GUERRA, R. E.; LADAVAC, K.; ANDREWS, A. B.; MULLINS, O. C.; SEN, P. N. Diffusivity of coal and petroleum asphaltene monomers by fluorescence correlation spectroscopy. *Fuel*, v. 86, p. 2016-2020, 2007.

GURIA, C.; PATHAK, A. K. An improved generalized three-parameter cubic equation of state for pure fluids. *J. Pet. Sci Eng.*, v. 96-97, p. 79-92, 2012

HALABI, M. A.; STANISLAUS, A.; OWAYS, I. F.; KHAN, Z. H.; DIAB, S. Hydroprocessing of heavy residues: relation between operating temperature, asphaltene conversion and coke formation. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 53, p. 201-212, 1989.

HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; MONGER, T.; LITTLE, T. M. Asphaltene precipitation from live oils: an experimental investigation of onset conditions and reversibility. *Energy Fuels*, v. 14, p. 14-18, 2000.

HAMOUDA, A. A.; CHUKWUDEME, E. A.; MIRZA, D. Investigating the effect of CO<sub>2</sub> flooding on asphaltenic oil recovery and reservoir wettability. *Energy Fuel*, v. 23, p. 1118-1127, 2009.

HANNISDAL, A.; ESE, M. H.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Particle-Stabilized emulsions: effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloid Surface A*, v. 276, p. 45-58, 2006.

HANSEN, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A user's Handbook*. 2. ed. New York: CRC Press, 2007.

HANSEN, C. M. The three dimensional solubility parameter - key to paint component affinities. *J. Paint Technol.*, v. 39, p. 505-510, 1967.

HARMENS, A.; KNAPP, H. Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 19, p. 291-294, 1980.

HEITHAUS, J. J. Measurement and significance of asphaltene peptization. *J. Inst. Petrol.*, v. 48, p. 45-53, 1962.

HILDEBRAND, J. H. Solubility. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 38, p 1452-1473, 1916.

HILDEBRAND, J. H. Solubility. III. Relative values of internal pressures and their practical application. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 41, p 1067-1080, 1919

HILDEBRAND, J. H. Solubility XII. Regular Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 51, p. 66-80, 1929.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. *The solubility of nonelectrolytes*. 2ed. New York: Reinhold; 1950.

HILDEBRAND, J. H.; Jenks, C. A. Solubility. IV. Solubility relations of naphthalene and iodine in the various solvents, including a method for evaluating solubility data. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 42, p 2180-2189, 1920.

HILDEBRAND, J. H.; WOOD, S. E. The derivation of equations for regular solutions. *J. Chem. Phys.* v. 1, p. 817-822 1933.

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Soc. Pet. Eng. J.*, v. 24, p. 283-293, 1984.

HOEPFNER, M. P.; FAVERO, C. V. B.; AKBARI, N. H.; FOGLER, H. S. The fractal aggregation of asphaltenes. *Langmuir*, v. 29, p. 8799-8808, 2013.

ILYIN, S.; ARININA, M.; POLYAKOVA, M.; BONDARENKO, G.; KONSTANTINOV, I.; KULICHIKHIN, V.; MALKIN, A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 147, p. 211-217, 2016.

STANDARD TEST METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS. *IP-143*: Methods of test for petroleum and its products. Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. London, 2004.

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. Improvement of the middle distillate yields during crude oil hydrotreatment in a trickle-bed reactor. *Energy Fuels*, v. 25, p. 773-781. 2011.

KHASANSHIN, T. S.; PODDUBSKIJ, O. G.; SHCHAMIALIOU, A. P.; SAMUILOV, V. S. The thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-hexadecene. *Fluid Phase Equilib.*, v. 245, p. 26-31, 2006a.

KHASANSHIN, T. S.; PODDUBSKIJ, O. G.; SHCHAMIALIOU, A. P.; SAMUILOV, V. S. Thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-tetradecene. *Int. J. Thermophys.*, v. 27, p. 1746-1759, 2006b.

KHASANSHIN, T. S.; SHCHAMIALIOU, A. P. The thermodynamic properties of n-tetradecane in liquid state. *High Temperature*, v. 40, p. 207-211, 2002.

KLEIN, G. C.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Mass spectral analysis of asphaltenes. I. compositional differences between pressure-drop and solvent-drop asphaltenes determined by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, v. 20, p. 1965-1972, 2006.

KOENHEN, D, M.; SMOLDERS, C. A. Determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 19, p. 1163-1179, 1975.

KONTOGEOORGIS, G. M. Equations of State in Three Centuries – What have we learnt? What more needs to be done? Palestra realizada na Universidade do Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 30 de mar. 2015.

KONTOGEOORGIS, G. M.; VOUTSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

KOHSE, B. F.; NGHIEM, L. X.; MAEDA, H.; OHNO, K. Modelling phase behaviour including the effect of pressure and temperature on asphaltene precipitation. *Society of Petroleum Engineers*. p. 1-13, 2000.

KOROTKOVSKIY, V. I.; LEBEDEV, A. V.; RYSHKOVA, O. S.; NERUCHEV, Y. A. Ultrasonic investigations of liquid high molecular paraffin on the curve liquid-vapor equilibrium. XXIV Session of the Russian Acoustical Society Saratov, September 12-15, 2011.

KUMAR, A. Temperature dependence of the densities and speeds of sound of the binary solutions of LiClO<sub>4</sub> with diethyl ether, tetrahydrofuran, acetone, and ethyl acetate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 45, P. 630-635, 2000.

KUMAR, M.; RATTAN, V. K. Thermo physical properties for binary mixture of dimethylsulfoxide and isopropylbenzene at various temperatures. *J. Thermodyn.*, v. 2013, p. 1-7, 2013.

KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S. Aggregation and partitioning of model asphaltenes at toluene–water interfaces: molecular dynamics simulations. *Energy Fuels*, v. 23, p. 5027-5035, 2009.

LAAR, J. J. V. The shape of the spinodal and plaitpoint curves for binary mixtures of normal substances, in: KNAW, Proceedings, v. 9 I, p. 226-235. 1906.

LAGEMANN, R. T.; MCMILLAN, D. R.; WOOLSEY, M. Ultrasonic velocity in a series of 1-olefins. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 247-249, 1948.

LAGOURETTE, B.; DARIDON, J. L. Speed of sound, density, and compressibility of petroleum fractions from ultrasonic measurements under pressure. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 31, p. 987-1000, 1999.

LAGOURETTE, B.; DARIDON, J. L.; ALLIEZ, J. Thermophysical properties of petroleum distillation fractions up to 150 MPa. Comparative analysis of some equations of state. *Physica B*, v. 265, p. 282-286, 1999.

LAUX, H.; RAHIMIAN, I.; BUTZ, T. Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents. *Fuel Process. Technol.*, v. 67, p. 79-89, 2000.

LAWAL, K. A.; VESOVIC, V.; BOEK, E. S. Modeling permeability impairment in porous media due to asphaltene deposition under dynamic conditions. *Energy Fuels*, v. 25, p. 5647-5659, 2011.

LEEKUMJORN, S.; KREJBJERG, K. Phase behavior of reservoir fluids: Comparisons of PC-SAFT and cubic EOS simulations. *Fluid Phase Equilib.*, v. 359, p. 17-23, 2013.

LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G.; ESPIDEL, J.; ACEVEDO, S. The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation. *Energy Fuels*, v. 15, p. 1028-1032, 2001.

LEONTARITIS, K. J.; AMAEFULE, J. O.; CHARLES, R. E. A Systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition, *Soc. Pet. Eng.*, v. 9, p. 157-164, 1994.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil recovery and processing: a thermodynamic-colloidal model. *Soc. Pet Eng.*, 1987.

LEVINE, I. N. *Physical chemistry*. 6ed. McGraw-Hill, New York, 2009.

LI, C.; PENG, Y.; DONG, J. Prediction of compressibility factor for gas condensate under a wide range of pressure conditions based on a three-parameter cubic equation of state. *J. Natural Gas Science Eng.*, v. 20, p. 380-395, 2014.

LIKHATSKY, V. V.; SYUNYAEV, R. Z. New colloidal stability index for crude oils based on polarity of crude oil components. *Energy Fuels*, v. 24, p. 6483-6488, 2010.

LIMA, L. S. *Estudo do efeito do grau de associação na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna de petróleo via modelos PC-SAFT e CPA*. 2016. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

LISITZA, N. V.; FREED, D. E.; SEN, P. N.; SONG, Y, Q. Study of asphaltene nanoaggregation by nuclear magnetic resonance (NMR). *Energy Fuels*, v. 23. p. 1189-1193, 2009.

LOEBER, L.; MULLER, G.; MOREL, J.; SUTTON, O. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, v. 77, p. 1443-1450, 1998.

LONG, J.; XU, Z. H.; MASLIYAH, J. H. Single molecule force spectroscopy of asphaltene aggregates. *Langmuir*, v. 23, p. 6182-6190, 2007.

MACHADO, A. L. C.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 32, p. 159-165, 2001.

MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.*, v. 3, p. 2191-2201, 2012.

MARUGÁN, J.; CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; AGUIRRE, R. G.; PEÑA, J. L.; GARCÍA, D. M. Characterization of the asphaltene onset region by focused-beamlaser reflectance: a tool for additives screening. *Energy Fuels*, v. 23, p. 1155-1161, 2009.

MASCATO, E.; MARIANO, A.; PIÑEIRO, M. M.; LEGIDO, J. L.; ANDRADE, M. I. P. Excess enthalpy, density, and speed of sound determination for the ternary mixture (methyl tert-butyl ether + 1-butanol + n-hexane). *J. Chem. Thermodyn.*, v. 39, p. 1247-1256, 2007.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng–Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition Concept. *Fluid Phase Equilib.*, v. 13, p. 91-108, 1983.

MOHAMMADI, A. H.; ESLAMIMANESH, A.; RICHON, D. Monodisperse thermodynamic model based on chemical + Flory-Huggins polymer solution theories for predicting asphaltene precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 4041-4055, 2012.

MONTAÑO, D. F.; MARTÍN, S.; CEA, P. M.; LÓPEZ, M. C.; ARTIGAS, H. Volumetric, acoustic, and refractive properties of isomeric chlorobutanes with diisopropyl ether. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 5953-5959, 2010.

MONTEAGUDO, J. E. P.; LAGE, P. C.; RAJAGOPAL, K. Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil. *Fluid Phase Equilib.*, v. 187-188, p. 443-471, 2001.

MOORE, W. J. *Physical Chemistry*. 3.ed. London: Longmans, 1959. 633 p.

MORGADO, J.; AQUINO, O. M.; HERNÁNDEZ, R. M.; GROLIER, J. P.; RÍO, J. M. Thermodynamics of interactions at infinite dilution between asphaltenes and a surfactant or crude oil resins. *Energy Fuels*, v. 23, p. 2581-2591, 2009.

MOSTEIRO, L.; CASÁS, L. M.; LEGIDO, J. L. Surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture {diethyl carbonate + p-xylene + decane}. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 41, p. 695-704, 2009.

MOURA, L. G. M. *Avaliação de modelos aplicados à estabilidade e compatibilidade de petróleo*. 2007. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

MOURA, L. G. M.; SANTOS, M. F. P.; ZILIO, E. L.; ROLEMBERG, M. P.; RAMOS, A. C. S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 74, p. 77-87, 2010.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; MORALES, Y. R.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. *Energy Fuels*, v. 26, p. 3986-4003, 2012.

MULLINS, O. C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2179-2207, 2010.

NDIAYE, E. H. I.; HABRIOUX, M.; COUTINHO, J. P. A.; PAREDES, M. L. L.; DARIDON, J. L. Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure. *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, p. 1371-1377, 2013.

NDIAYE, E. H. I.; NASRI, D.; DARIDON, J. L. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate. *J. Chem. Eng. Data*, v. 57, p. 2667-2676, 2012.

NGHIEM, L. X.; HASSAM, M. S.; NUTAKKI, R.; GEORGE, A. E. D. Efficient modelling of asphaltene precipitation. *Society of Petroleum Engineers*, v. 1, p. 375-384, 1993.

NIKOOKAR, M.; OMIDKHAH, M. R.; PAZUKI, G. R. Prediction of density and solubility parameter of heavy oils and sara fractions using cubic equations of state. *Pet. Sci. Technol.*, v. 26, p. 1904-1912, 2008b.

NIKOOKAR, M.; PAZUKI, G. R.; OMIDKHAH, M. R.; SAHRANAVARD, L. Modification of a thermodynamic model and an equation of state for accurate calculation of asphaltene precipitation phase behavior. *Fuel*, v. 87:85-91, 2008.

NOURBAKHSI, H.; YAZDIZADEH, M.; ESMAEILZADEH, F. Prediction of asphaltene precipitation by the extended Flory-Huggins model using the modified Esmailzadeh-Roshanfekr equation of state. *J Pet Sci Technol.*, v. 80, p. 61-68. 2012.

OH, K.; DEO, M. D. Effect of organic additives on the onset of asphaltene precipitation. *Energy Fuels*, v. 16, p. 694-699. 2002.

OLMOS, R. G.; IGLESIAS, M.; GOENAGA, J. M.; RESA, J. M. Influence of temperature on thermodynamic properties of methyl t-butyl ether (MTBE) + gasoline additives. *Int. J. Thermophys.*, v. 28, p. 1199-1227, 2007.

OSWAL, S. L.; OSWAL, P.; MODI, P. S.; DAVE, J. P.; GARDAS, R. L. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and flory's reduction parameters of some homologous series of alkyl alkanoates from 298.15 to 333.15 K. *Thermochim. Acta*, v. 410, p. 1-14, 2004.

PANUGANTIA, S. R.; TAVAKKOLI, M.; VARGAS, F. M.; GONZALEZ, D. L.; CHAPMAN, W. G. SAFT model for upstream asphaltene applications. *Fluid Phase Equilib.* v. 359, p. 2– 16. 2013

PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; SILVA, A. A.; SANTOS, R. N. G.; SANTOS, G. J. Densities, sound velocities, and refractive indexes of tetralin + n-hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 4076-4082, 2011.

PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; SILVA, A. A.; SANTOS, R. N. G.; SANTOS, G. J.; RIBEIRO, M. H. A.; AYRES, P. F. Thermodynamic modeling and experimental speeds of sound, densities, and refractive indexes of (tetralin + n-dodecane). *J. Chem. Thermodyn.*, v. 54, p. 377-384, 2012 b.

PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; SILVA, A. A.; SANTOS, R. N. G.; SANTOS, G. J.; RIBEIRO, M. H. A.; XIMANGO, P. B. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin + n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine-Flory-Patterson model. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 45, p. 35-42, 2012 a.

PARK, K. A.; KIM, K. H.; HONG, I. K. Comparison of solubility parameters for alkane family obtained using cubic equation of state. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.17, p. 213-217, 2011.

PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, p. 463-473, 1982.

PAUCHARD, V.; ROY, T. Blockage of Coalescence of Water Droplets in Asphaltenes Solutions: A Jamming Perspective. *Colloids and Surfaces A*, v. 443, p. 410-417, 2014.

PAZUKI, G. R.; NIKOOKAR, M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil. *Fuel*, v. 85, p. 1083-1086. 2006.

PAZUKI, G. R.; NIKOOKAR, M.; OMIDKHAH, M. R. Application of a new cubic equation of state to computation of phase behavior of fluids and asphaltene precipitation in crude oil. *Fluid Phase Equilib.*, v. 254, p. 42-48, 2007.

PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A.; THOMASSEN, P. Properties of Oils and Natural Gases, *Gulf Publishing Co.*, Houston, 1989, apud Riazi, M. R, Al-Sahhaf, T. A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilib.*, v. 117, p. 217-224, 1996.

PENELOUX, A.; RAUZY, E. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilib.*, v. 8, p. 7-23, 1982.

PENG, R. Y.; ROBINSON, D. B. A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.15, p. 59-64, 1976.

PLANTIER, F.; DARIDON, J. L. Speed of sound of 2-methylpentane, 2,3-dimethylpentane, and 2,2,4-trimethylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 2077-2081, 2005.

PINA, A.; MOUGIN, P.; BÉHAR, E. Characterization of asphaltenes and modeling of flocculation – state of the art. *Oil Gas Sci. and Technol.*, v. 61, p. 319-343, 2006.

PRAK, D. J. L.; COWART, J. S.; TRULOVE, P. C. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, and surface tension of binary mixtures of n-heptane + 2,2,4-trimethylpentane at (293.15 to 338.15) K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 59, p. 3842-3851, 2014.

PRAK, D. J. L.; LEE, B. G.; COWART, J. S.; TRULOVE, P. C. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, surface tension, and flash point of binary mixtures of butylbenzene + linear alkanes (n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane, or n-heptadecane) at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 62, p. 169-187, 2017.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 860 p.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F.M. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. *Fuel*, v. 108, p. 417-429, 2013.

RAD, M. H.; TAVAKOLIAN, M.; NAJAFI, I.; GHAZANFARI, M. H.; TAGHIKHANI, V.; AMAN, M. Modeling the kinetics of asphaltene flocculation in toluene-pentane systems for the case of sonicated crude oils. *Scientia Iranica*, v. 20, p. 611-616, 2013.

RAMOS, A. C. S.; ROLEMBERG, M. P.; MOURA, L. G. M.; ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; GONZÁLEZ, G. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 102, p. 36-40, 2013.

RAMÍREZ, F. A.; MORALES, Y. R. Island versus Archipelago architecture for asphaltenes: polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy Fuels*, v. 27, p. 1791-1808, 2013.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. *Chem. Rev.*, v. 44, p. 233-244, 1949.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968

RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectroscopy (FT-ICR MS). In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. In: MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. 1. ed. New York: Springer, 2007.

ROGEL, E.; CARBOGNANI, L. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. *Energy Fuels*, v. 17, p. 378-386, 2003.

ROGEL, E.; CONTRERAS, E.; LEÓN, O. An experimental theoretical approach to the activity of amphiphiles as asphaltene stabilizers. *Pet. Sci. Technol.*, v. 20, p. 725-739, 2002.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; CARBOGNANI, L.; TORRES, G.; ESPIDEL, J.; ZAMBRANO, A. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques. *Energy Fuels*, v. 17, p. 1583-1590, 2003.

ROGEL, E.; MOIR, M.; WITT, M. Atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization coupled to fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to characterize asphaltene solubility fractions: studying the link between molecular composition and physical behavior. *Energy Fuels*, v. 29, p. 4201-4209, 2015.

ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloid Surf. A*, v. 104, p. 85-93, 1995.

RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. 1.ed. Philadelphia: ASTM International Standard Worldwide, 2005, 407 p.

SABBAGH, O.; AKBARZADEH, K.; ZADEH, A. B.; SVRCEK, W. Y, YARRANTON, H. W. Applying the PR-EoS to asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Energy Fuels*, v. 20, p. 625-634, 2006.

SALINAS, M. R.; SÁNCHEZ, F. G.; GARDUZA, O. H. Viscosity model for pure liquids based on Eyring theory and cubic EoS. *AIChE J.*, v. 49, p. 799-804, 2003.

SANTOS, D. C. *Avaliação da metodologia de determinação do início da precipitação dos asfaltenos em petróleo utilizando FT-NIR*. 2011. 80f. Dissertação (Mestrado em química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

SANTOS, D. C.; FILIPAKIS, S. D.; ROLEMBERG, M. P.; LIMA, E. R.; PAREDES, M. L. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. *Fuel*, v. 199, p. 606 - 615, 2017.

SANTOS, D. C.; LIMA, E. R.; PAREDES, M. L. A new parameterization for cubic EoS from single-phase properties. In: Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process, 2015, Spain.

SASTRY, N. V.; PATEL, M. C. Densities, excess molar volumes, viscosities, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, and relative permittivities for alkyl (methyl, ethyl, butyl, and isoamyl) acetates + glycols at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 1019-1027, 2003.

SCATCHARD, G. Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. *Chem. Rev.*, v. 8, p. 321-333, 1931.

SCHMIDT, G.; WENZEL, H. A modified van der waals type equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 35, p. 1503-1512, 1980.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. PC-SAFT Modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants. *Fluid Phase Equilib.*, v. 369, p. 86-94, 2014.

SHAHAMAT, M.; REY, A. D. Molecular thermodynamic characterization of LCST fluid phase behavior and exploring electrostatic algorithms to compute polymer/solvent solubility parameters in the canonical ensemble. *Polymer*, v. 54, p. 4997-5004, 2013.

SHAHEBRAHIMI, Y.; ZONNOURI, A. A new combinatorial thermodynamics model for asphaltene precipitation. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 109, p. 63-69, 2013.

SILVA, N. A. E.; OLIVEIRA, V. R. D.; COSTA, G. M. N. Modeling and simulation of asphaltene precipitation by normal pressure depletion. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 109, p. 123-132, 2013.

SIROTA, E. B. Physical Structure of Asphaltene. *Energy Fuels*, v. 19, p. 1290-1296, 2005.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. . Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v.27, p. 1197-1203, 1972.

- SOULGANI, B. S.; TOHIDI, B.; JAMIALAHMADI, M.; RASHTCHIAN, D. Modeling formation damage due to asphaltene deposition in the porous media. *Energy Fuels*, v. 25, p. 753-761, 2011.
- SOUZA, R. S.; NICODEM, D. E.; GARDEN, S. J.; CORRÊA, R. J. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy. *Energy Fuels*, v. 24, p. 1135-1138, 2010.
- STRATIEV, D. S.; RUSSELL, C. A.; SHARPE, R.; SHISHKOVA, I. K.; DINKOV, R. K.; MARINOV, I. M.; PETKOVA, N. B.; MITKOVA, M.; BOTEV, T.; OBRYVALINA, A. N.; TELYASHEV, R. G.; STANULOV, K. Investigation on sediment formation in residue thermal conversion based processes. *Fuel Process. Technol.*, v. 128, p. 509-518, 2014.
- STRAUSZ, O. P.; MOJELSKI, T. W.; LOWN, E. M. Structural features of boscan and duri asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 13, p. 228-247, 1999.
- SUN, T. F.; KORTBEEK, P. J.; TRAPPENIERS, N. J.; BISWAS, S. N. Acoustic and thermodynamic properties of benzene and cyclohexane as a function of pressure and temperature. *Phys. Chem. Liq.*, v. 16, p. 163-178, 1987.
- SZEWCZYK, V.; BEHAR, E. Compositional model for predicting asphaltenes flocculation. *Fluid Phase Equilib.*, v. 158-160, p. 459-469, 1999.
- TAVAKKOLI, M.; MASIHI, M.; GHAZANFARI, M. H.; KHARRAT, R. An improvement of thermodynamic micellization model for prediction of asphaltene precipitation during gas injection in heavy crude. *Fluid Phase Equilib.*, v. 308, p. 153-163, 2011.
- TAVAKKOLI, M.; PANUGANTI, S. R.; TAGHIKHANI, V.; PISHVAIE, M. R.; CHAPMAN, W. G. Precipitated asphaltene amount at high-pressure and high temperature conditions. *Energy Fuel*, v. 28, p. 1596-1610, 2014.
- TWU, C. H.; BLUCK, D.; CUNNINGHAM, J. R.; COON, J. E. A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilib.*, v. 69, p. 33-50, 1991.
- USDIN, E.; MCAULIFFE, J. C. A one parameter family of equations of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 31, p. 1077-1084, 1976.
- VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Application of the one-third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilib.*, v. 290, p. 103-108, 2010.
- VARGAS, F. M.; GONZALEZ, D. L.; HIRASAKI, G. J.; CHAPMAN, W. G. Modeling asphaltene phase behavior in crude oil systems using the perturbed chain form of the statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state. *Energy Fuels*, v. 23, p. 1140-1146, 2009.
- VERDIER, S.; ANDERSEN, S. I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilib.*, v. 231, p. 125-137, 2005.

- VERDIER, S.; CARRIER, H.; ANDERSEN, S. I.; DARIDON, J. L. Study of pressure and temperature effects on asphaltene stability in presence of CO<sub>2</sub>. *Energy Fuels*, v. 20, p. 1584-1590, 2006.
- VERDIER, S.; DUONG, D.; ANDERSEN, S. I. Experimental Determination of Solubility Parameters of Oils as a Function of Pressure. *Energy Fuels*, v. 19, p. 1225-1229, 2005.
- VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Preferential solvent partitioning within asphaltenic aggregates dissolved in binary solvent mixtures. *Energy Fuels*, v. 21, p. 1217-1225, 2007.
- VICTOROV, A. I.; FIROOZABADI, A. thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE J.*, v. 42, p. 1753-1764, 1996.
- WANG, J. X.; BUCKLEY, J. S. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy Fuels*, v. 15, p. 1004-1012, 2001.
- WANG, J. X.; XU, Z.; ZHAO, S.; XU, C.; CHUNG, K. H. Solubility parameters of bitumen-derived narrow vacuum resid fractions. *Energy Fuels*, v. 23, p. 386-391, 2009.
- WATSON, K. M. Thermodynamics of the liquid state: generalized prediction of properties. *Ind. Eng. Chem.*, v. 35, p. 398-406, 1943.
- WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. *Energy Fuels*, v. 14, p. 56-59, 2000.
- WILHELMS, A.; LARTER, S. R.; SCHULTEN, H. R. Characterization of asphaltenes by pyrolysis-field ionization mass spectrometry - some observations. *Org. Geochem.*, v. 7, p. 1049-1062, 1993.
- YANG, T.; CHEN, G. J.; YAN, W.; GUO, T. M. Extension of the Wong-Sandler mixing rule to the three-parameter Patel-Teja equation of state: Application up to the near-critical region. *Chem. Eng. J.*, v. 67, p. 27-36, 1997.
- YANG, Z.; MA, C. F.; LIN, X. S.; YANG, J. T. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. *Fluid Phase Equilib.*, v. 157, p. 143-158, 1999.
- YUE, C.; WATKINSON, A. P.; LUCAS, J. P.; CHUNG, K. H. Incipient coke formation during heating of heavy hydrocarbons. *Fuel*, v. 83, p. 1651-1658, 2004.
- ZANGANEH, P.; AYATOLLAHI, S.; ALAMDARI, A.; ZOLGHADR, A.; DASHTI, H.; KORD, S. Asphaltene deposition during CO<sub>2</sub> injection and pressure depletion: a visual study. *Energy Fuels*, v. 26, p. 1412-1419, 2012.
- ZENG, Z. Y.; XU, Y. Y.; LI, Y. W. Calculation of solubility parameter using perturbed-chain soft and cubic-plus-association equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 9663-9669, 2008.
- ZHAO, Y.; WEI, F. Simultaneous removal of asphaltenes and water from water-in-bitumen emulsion i. fundamental development. *Fuel Process. Technol.*, v. 89, p. 933-940, 2008.

ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; RAMOS, A. C. S.; ROLEMBERG, M. P. Comparação entre parâmetros de estabilidade de petróleos. In: Rio Oil & Gás Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro. Apud MOURA, L. G. M. *Avaliação de modelos aplicados à estabilidade e compatibilidade de petróleos*. 2007. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

ZUO, J. Y.; JACKSON, R.; AGARWAL, A.; HEROLD, B.; KUMAR, S.; SANTO, I.; DUMONT, H.; AYAN, C.; BEARDSSELL, M.; MULLINS, O. C. Diffusion model coupled with the Flory-Huggins-Zuo equation of state and Yen–Mullins model accounts for large viscosity and asphaltene variations in a reservoir undergoing active biodegradation. *Energy Fuels*, v. 29, p. 1447-1460, 2015.

ZUO, J. Y.; MULLINS, O. C.; FREED, D.; ELSHAHAWI, H.; DONG, C.; SEIFERT, D. J. Advances in the Flory-Huggins-Zuo equation of state for asphaltene gradients and formation evaluation. *Energy Fuel*, v. 27, p. 1722-1735, 2013.

**ANEXO A.** REFERÊNCIAS DOS DADOS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

Tabela A1 - Substâncias orgânicas puras a partir das quais se coletaram os dados de densidade e de velocidade do som.

Substância	Ref.	Substância	Ref.
Hexano	1	Tetradeceno	13
Heptano	2	Pentadeceno	12
Octano	NIST	Hexadeceno	14
Nonano	NIST	Etanoato de etila	15, 16
Decano	NIST	Etanoato de butila	16
Dodecano	NIST	Butanoato de butila	17
Tetradecano	3	Etanoato de isopentila	18
Pentadecano	4	Butanoato de etila	15
Hexadecano	5	Octanoato de etila	19
Octadecano	6	Decanoato de etila	19
Nonadecano	6	Dodecanoato de etila	19
Eicosano	7	Hexadodecanoato de etila	19
Docosano	7	Octadecanoato de etila	19
Tricosano	8	Dodecanoato de metila	20
Tetracosano	8	Tetradecanoato de metila	20
Octacosano	9	Octanoato de metila	21
2-Metil-pentano	10	9-cis-octadeceno de metila	20
2,2-Dimetil-Butano	11	Tetradecanoato de etila	22
2,3-Dimetil-Butano	11	Dietil éter	23
2,2-Dimetil-Pentano	11	Metil-tert-butil éter	24
2.3-Dimetil-pentano	10	Dibutil éter	25
2,4-Dimetil Pentano	10	Diisopropil éter	26
2,2,4-Trimetil-Pentano	10	Benzeno	27
Hepteno	12	Tolueno	27
Octeno	12	Etil benzeno	27
Noneno	12	P-xileno	28
Deceno	12	n-Butil-benzeno	29

Undeceno	12	Isopropil-benzeno	30
Trideceno	12	1,3,5-Trimetil-benzene	31

1- Bolotnikov *et al.*, (2005). 2 - Prak *et al.*, (2014). 3 - Khasanshin; Shchemelev (2002). 4 - Daridon *et al.*, (2002). 5 - Korotkovskiy *et al.*, (2011). 6 - Dutour *et al.*, (2000). 7 - Dutour *et al.*, (2001b). 8 - Dutour *et al.*, (2001a). 9 - Dutour *et al.*, (2002). 10 - Plantier; Daridon (2005). 11 - Benson; Halpi (1986). 12 - Lagemann *et al.*, (1948). 13 - Khasanshin *et al.*, (2006b). 14 - Khasanshin *et al.*, (2006a). 15- Oswal *et al.*, (2014). 16 - González *et al.*, (2004). 17 - George; Sastry (2003a). 18 - Sastry; Patel (2013). 19 - Freitas *et al.*, (2013b). 20 - Freitas *et al.*, (2013a). 21 - Ndiaye *et al.*, (2012). 22 - Ndiaye *et al.*, (2013). 23 - Kumar (2000). 24 - Mascato *et al.*, (2007). 25 - George; Sastry (2013b). 26 - Montaña *et al.*, (2010). 27 - Olmos *et al.*, (2007). 28 - Mosteiro *et al.*, (2009). 29 - Prak *et al.*, (2017). 30 - Kumar; Rattan (1999). 31 - Aminabhavi; Banerjee (2013).

## APÊNDICE A - Dados calorimétricos

A teoria da solução regular prevê que quanto menor a diferença entre o valor do parâmetro de solubilidade de dois fluidos quaisquer, menores serão os eventos energéticos em um processo de mistura envolvendo esses fluidos (Prausnitz *et al.*, 1999), de acordo com a Equação A1.

$$H^E = v_{mist} \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \therefore (\delta_1 - \delta_2)^2 = \frac{H^E}{v_{mist} \varphi_1 \varphi_2} \quad (A1)$$

em que  $H^E$  é a entalpia em excesso,  $\varphi$  é a fração volumétrica,  $v_{mist}$  é o volume molar da mistura e os subscritos 1 e 2 se referem às substâncias da mistura binária.

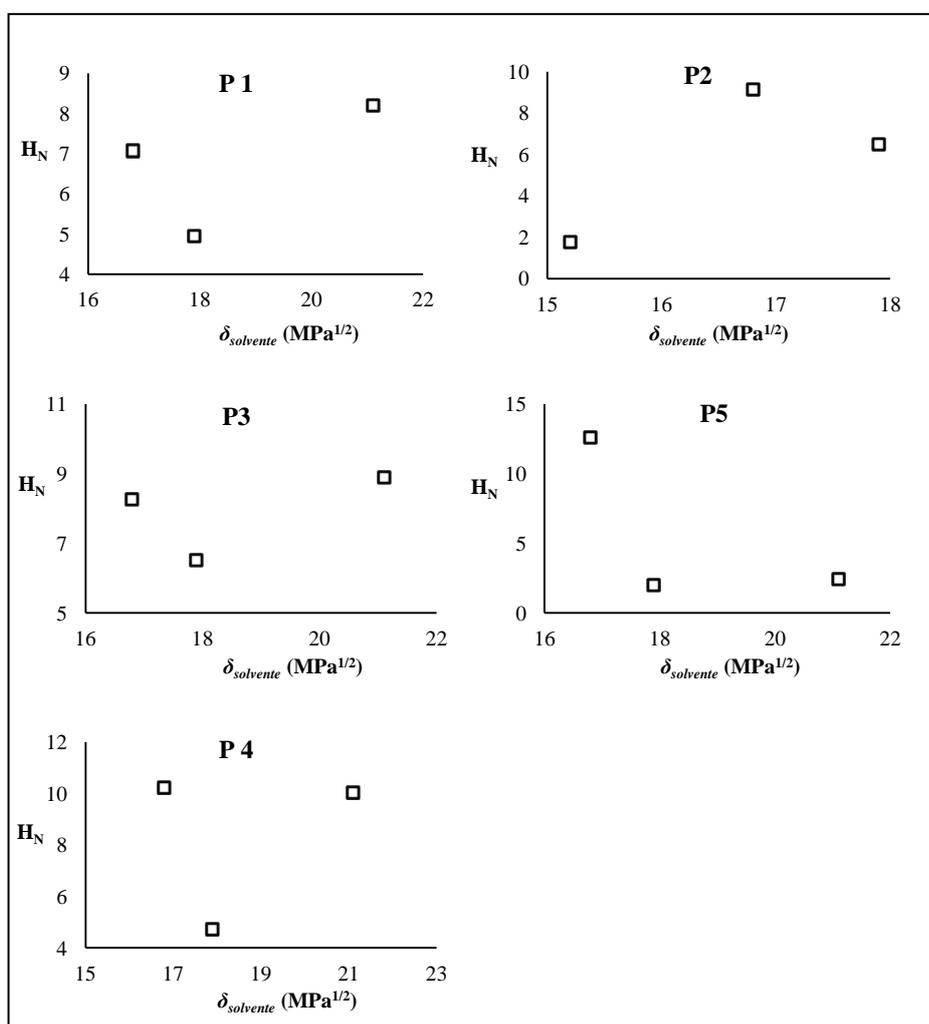
Apesar de não render bons resultados quantitativos em sistemas onde a assimetria molecular é relevante, seus resultados, em geral, apontam resultados qualitativos razoáveis. Dentro desse contexto, as entalpias em excesso de três misturas binárias do tipo petróleo + solvente, considerando as amostras P1 a P5, foram medidas em um calorímetro no qual é realizada uma titulação isotérmica. Desta forma, o sinal analítico resultante deve ser unicamente dos eventos energéticos decorrentes da titulação. Para isso, a célula de titulação foi preenchida com 0,2 g de petróleo e o solvente foi injetado utilizando uma seringa de 250  $\mu\text{L}$ . Cada medição consiste em uma única injeção de 100  $\mu\text{L}$ . As condições isotérmicas são mantidas por meio de um sistema de controle que fornece ou retira calor, dependendo do sinal do calor desenvolvido na interação entre o solvente e as amostras de petróleo. As medições foram realizadas a 25 °C. Os solventes selecionados foram tolueno, 1-metil-naftaleno, ciclohexano e n-heptano.

Uma vez que não é possível a obtenção precisa do volume molar dos petróleos, ao invés de se calcular a entalpia em excesso conforme a Equação A1, a entalpia em excesso normalizada de mistura foi utilizada; sendo definida como a razão entre o calor total associado ao processo de mistura e o volume total da mistura multiplicado pelo produto das frações volumétricas dos fluidos envolvidos de acordo com a Equação A2. A Figura A1 mostra os resultados da entalpia em excesso normalizada para as misturas petróleo + solvente em função do valor do parâmetro de solubilidade do solvente utilizado na titulação isotérmica.

$$H_N = Q^T / (V^T \varphi_1 \varphi_2) \quad (A2)$$

em que  $H_N$  é entalpia em excesso normalizada,  $Q^T$  é o calor total associado ao processo de mistura e  $V^T$  o volume total da mistura multiplicado pelo produto das frações volumétricas dos fluidos envolvidos.

Figura A1 - Entalpia em excesso normalizada das misturas binárias petróleo + solvente em função do valor do parâmetro de solubilidade do solvente.



Comparando-se os resultados mostrados na Figura A1 com os resultados de  $\delta_{\text{óleo}}$  dispostos na Tabela 12, percebe-se que os valores mínimos de entalpia em excesso normalizada coincidiram com os valores de parâmetros de solubilidade encontrados com método pseudoexperimental M1 na Tabela 12. Fato que reforça a premissa contida na teoria da solução regular de que quando a diferença entre os valores dos parâmetros de solubilidade

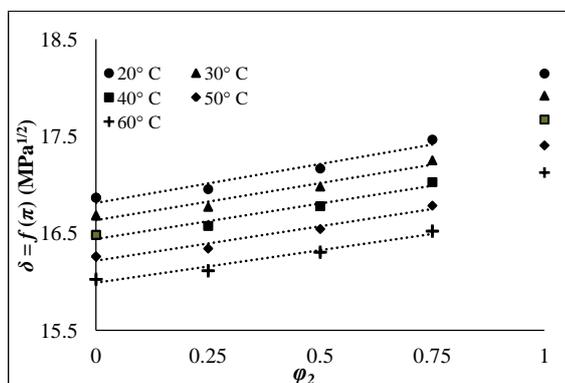
de substâncias diferentes tendem a zero, o calor de mistura envolvendo essas substâncias também deve tender a zero.

Dessa forma, estes resultados, ainda que exploratórios, são importantes, pois, apesar da Equação A1 não render resultados quantitativamente precisos para o parâmetro de solubilidade, principalmente quando o efeito de assimetria molecular é relevante, a relação entre a entalpia em excesso e o quadrado da diferença entre os parâmetros de solubilidade é válida e verificável em misturas sintéticas. Desta forma, ainda que não previsto no escopo original do estudo, este resultado corrobora para a qualidade dos resultados reportados neste documento.

## APÊNDICE B - Obtenção da velocidade do som e densidade de hidrocarbonetos complexos para avaliar a modelagem proposta

Dados de velocidade do som e densidade das misturas butil-ciclohexano (1) + tolueno (2) e 4-terc-butil-o-xileno (1) + tolueno (2) foram medidos no Latema-UERJ na faixa de temperatura entre 20 e 60 °C em função de  $\varphi_2$ . Dessa forma, a partir de dados de  $C_p$  entre 20 - 60 °C do butil-ciclohexano reportados na literatura (Finke *et al.*, 1965), o parâmetro de solubilidade da mistura butil-ciclohexano (1) + tolueno (2) foi calculado a partir da pressão interna conforme Equação 4.5 (considerando  $C_p$  como uma propriedade aditiva em base volumétrica) (Fig. B1). Os resultados foram comparados com o  $\delta_{Hildebrand}$  da mistura considerando válida a hipótese da aditividade volumétrica (Fig. B2). No entanto, não existem dados análogos para 4-terc-butil-o-xileno reportados na literatura, desta forma, para avaliar o desempenho dos modelos propostos, uma simplificação foi adotada; dados de  $C_p$  do n-hexilbenzeno (um isômero) foram utilizados. Vale ressaltar que a contribuição do  $C_p$  para o valor numérico da pressão interna não é muito alta. Por exemplo, inserindo uma perturbação de  $\pm 10\%$  no  $C_p$  do benzeno a diferença máxima entre  $\pi^{1/2}$  e  $\delta_{Hildebrand}$  na faixa de 15 a 50 °C é de 4,5 % em média, enquanto que, retirando-se a perturbação, este valor é de 3,1 %. Em adição, na série homologa de hidrocarbonetos indo de C6 e C20, o  $C_p$  varia menos que 5 %. Assim, a substituição do  $C_p$  no caso do 4-terc-butil-o-xileno pelo de um isômero não deve influenciar efetivamente na validade das discussões nesta seção.

Figura B1 - Efeito da fração volumétrica,  $\varphi_2$ , sobre o valor do parâmetro de solubilidade das misturas butil-ciclohexano (1) + tolueno (2) calculado a partir da pressão interna com a Eq. 5.4.

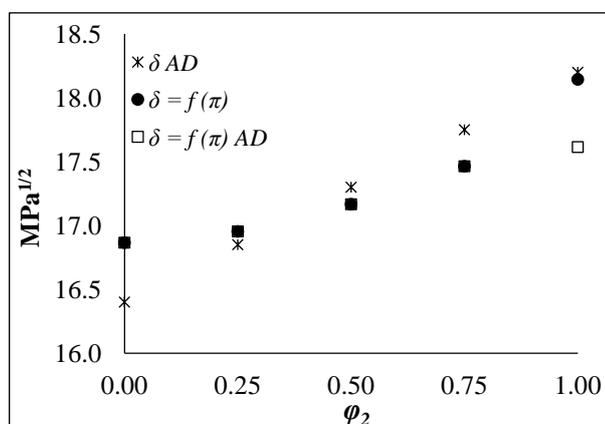


Fonte: O autor, 2017.

É possível perceber que a aproximação do parâmetro de solubilidade via pressão interna mantém a hipótese de aditividade volumétrica válida por quase toda faixa de composição avaliada, pois desvios desse comportamento podem ser observados somente quando  $\varphi_2$  tende a 1 (tolueno puro). No entanto, pode-se inferir que a consideração de aditividade usualmente aceita para o  $\delta_{Hildebrand}$  poderia requerer correções em algumas situações, por exemplo, quando a proporção entre carbono alifático e aromático variar significativamente em função da composição. Desta forma, uma correção a partir do grau de aromaticidade poderia ser importante para a obtenção de dados extrapolados.

Entretanto, a partir da Figura B2, onde é mostrada uma comparação entre os valores de parâmetro de solubilidade a 25 °C para a mistura butil-ciclohexano (1) + tolueno (2) obtidos via  $\delta_{Hildebrand}$  (considerando válida a hipótese de aditividade volumétrica,  $\delta_{AD}$ ), via pressão interna ( $\delta = f(\pi)$ , Eq. 4.5) e a partir da extrapolação dos resultados obtidos com a Eq. 4.5 ( $\delta = f(\pi) AD$ ), percebe-se que a extrapolação dos resultados apresentados na Figura B1 conduziria a erros toleráveis menores que 1 MPa<sup>1/2</sup> (com desvio máximo de 0,5 MPa<sup>1/2</sup>). Também é importante citar que o desempenho dos métodos empíricos  $\delta_{emp1}$  e  $\delta_{emp2}$  (Eqs. 4.15 e 4.16) apresentaram desvios em média menores que 0,1 MPa<sup>1/2</sup> com relação à  $\delta = f(\pi)$  para esta mistura.

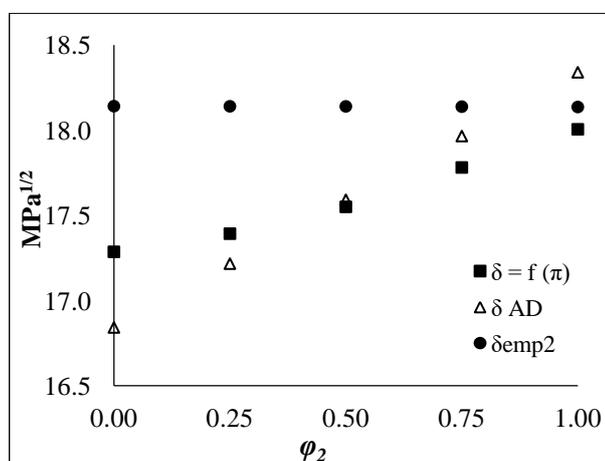
Figura B2 - Parâmetro de solubilidade a 25 °C para a mistura butil-ciclohexano (1) + tolueno (2) obtidos via  $\delta_{Hildebrand}$  considerando a hipótese de aditividade volumétrica ( $\delta_{AD}$ ), via pressão interna ( $\delta = f(\pi)$ , Eq. 4.5) e a partir da extrapolação da Eq. 4.5 ( $\delta = f(\pi) AD$ ).



Fonte: O autor, 2017.

Já a Figura B3 mostra a comparação entre o parâmetro de solubilidade da mistura 4-terc-butil-o-xileno (1) + tolueno (2) a 20° C calculado via  $\delta_{Hildebrand}$  ( $\delta_{AD}$ ), em que  $\Delta H_{vap}^{Tb}$  (entalpia de vaporização na temperatura de ebulição) para 4-terc-butil-o-xileno foi obtido em Yaws (2014) e corrigido para 20 °C a partir da equação de Watson (Eq. 2.32), via pressão interna ( $\delta = f(\pi)$ ), onde se considerou o  $C_p$  do n-hexil-benzeno e regra de mistura ideal para  $C_p$  de mistura, e também a partir da correlação  $\delta_{emp2}$  (Eq. 4.16).

Figura B3 - Parâmetro de solubilidade da mistura 4-terc-butil-o-xileno (1) + tolueno (2) a 20° C calculado via  $\delta_{Hildebrand}$  ( $\delta_{AD}$ ), via pressão interna ( $\delta = f(\pi)$ ), e partir da correlação  $\delta_{emp2}$  (Eq. 4.16).



Fonte: O autor, 2017.

Percebe-se que a correlação empírica  $\delta_{emp2}$  praticamente não diferenciou 4-terc-butil-o-xileno do tolueno, prevendo valores aproximadamente constantes em toda faixa de composição avaliada, fato que somente seria esperado se a diferença entre o  $\delta_{Hildebrand}$  de ambas as substâncias tendesse a zero. Vale ressaltar que dados de substâncias aromáticas substituídas com radicais alquil ramificados não estão presentes no banco de dados utilizado para a obtenção dos métodos empíricos. Com isso, é comum que esse tipo de modelo perca rendimento quando aplicado nesta situação, fato que possivelmente pode ser revertido com a inserção de novas informações no banco de dados utilizado na etapa de estimação dos parâmetros do modelo. Apesar disso, o desvio máximo obtido com esse modelo, em relação à regra de aditividade, foi de 1,3 MPa<sup>1/2</sup>, que é próximo ao erro máximo esperado para esse modelo.

Por fim, o Latema-UERJ possui um banco de dados de velocidade do som e densidade medidos em estudos anteriores motivado pelo início das tratativas referentes ao

desenvolvimento do presente projeto. Desta forma, dados de velocidade do som e densidade de substâncias orgânicas mais complexas entre 10 e 70 °C obtidos por Gama (2014) e cedidos em comunicação pessoal foram utilizados nesta tese serão para a obtenção do parâmetro de solubilidade via correlação  $\delta_{emp2}$  apesar de serem resultados ainda não publicados. A utilização desses foi devidamente autorizada pela mesma.

Até onde se conseguiu observar, o esqualano (2,6,10,15,19,23 - Hexametiltetracosano,  $C_{30}H_{62}$ ) e o 1,5 Dimetil tetralina ( $C_{12}H_{16}$ ), não possuem dados reportados de  $\delta_{Hildebrand}$ , mas o octacosano ( $C_{28}H_{58}$ ) e a tetralina possuem  $\delta_{Hildebrand}$  iguais a 15,4 e 19,91  $MPa^{1/2}$  a 80 e 25° C, respectivamente (Hansen, 2007). Pelo fato do parâmetro de solubilidade aumentar com o aumento do número de carbonos da cadeia principal e diminuir com o aumento de número de radicais alifáticos, espera-se que os valores do  $\delta_{Hildebrand}$  para o esqualano e para a 1,5-dimetil-tetralina encontrem-se em uma faixa próxima à dos seus pares reportados na literatura, o que de fato foi observado. A 25 °C o valor de parâmetros de solubilidade obtido interpolando-se os resultados entre 20 e 30 °C para estas duas substâncias são 15,60 e 19,25  $MPa^{1/2}$ , respectivamente.

Já 1-Metil-naftaleno, Difenil-metano e Biscicloexano possuem dados de parâmetro de solubilidade reportados na literatura a 25° C (Hansen, 2007): 21,14; 19,55 e 18,6  $MPa^{1/2}$ , respectivamente. Novamente o modelo mostrou boa capacidade preditiva, prevendo 20,22; 19,98; 18,04  $MPa^{1/2}$ , rendendo desvio absoluto médio de 0,64  $MPa^{1/2}$ .

Fenil-ciclohexano e 1,1'(1,1,3-Trimetil-1,3-Propanodiiil) Biscicloexano não possuem dados de  $\delta_{Hildebrand}$  disponíveis na literatura. No entanto, Fenil-ciclohexano pode ser considerado um análogo aromático do bicicloexano, então, desde que o  $\delta_{Hildebrand}$  aumenta com o aumento do percentual de carbonos aromáticos, espera-se um valor mais elevado para este composto do que seu análogo saturado e, de acordo com os resultados, esta expectativa foi atendida. Discussão semelhante pode ser desenvolvida para o 1,1' (1,1,3-Trimetil-1,3 Propanodiiil) Biscicloexano e o bicicloexano. O primeiro apresenta seis carbonos a mais que o segundo, o que contribui para o aumento do parâmetro de solubilidade, mas também apresenta ramificações, que contribui para o oposto, e no cômputo geral apresenta parâmetros de solubilidade que não excedem os do bicicloexano em 0,2  $MPa^{1/2}$ .

O fato da correlação  $\delta_{emp2}$  prever bem o parâmetro de solubilidade das substâncias supracitadas, as quais possuem características não contempladas no banco de dados de ajuste do modelo, como por exemplo, anéis aromáticos fundidos e radicais naftênicos, indica uma boa capacidade de extrapolação.

## APÊNDICE C - Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: experimental and modeling

Santos DC, Filipakis SD, Rolemberg MP, Lima ER, Paredes ML.. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. *Fuel*, v. 199, p. 606 - 615. 2017.

### Abstract

The experimental method used to predict solubility parameter of Brazilian crude oils takes into account the critical solubility parameter assumption. In this work, experimental ratifications to this assumption were found for both crude oils and nonpolar asphaltene mixtures. This is an important matter since the oil compatibility is estimated from this assumption. Models based on the Regular Solution and Flory-Huggins theories were used to estimate the solubility data of least-soluble asphaltenes. Thereby, it was observed that the employment of Kikic modification of the Flory-Huggins combinatorial term plus the replacement of the traditional Hildebrand solubility parameter by the Hansen solubility parameter in the energetic term greatly improved the performance of these models and led to the best correlation, even for polar and associative solvents. In addition, the impact of asphaltene blending on Brazilian oil stability was evaluated from two asphaltene fractions sequentially extracted. The results point out that the asphaltene subfractionation should be taken into account in the solubility modeling. From these results, a critical solubility parameter for Brazilian oils ( $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ ) is proposed to be used as a universal input parameter in the experimental methodology of predicting solubility parameter of crude oils based on asphaltene stability. The predicted solubility parameter was fully compatible with the calculations from three empirical models that also correlate this property with other experimental data of crude oils.

## 1. INTRODUCTION

The stability and compatibility between crude oils are often related to asphaltene flocculation problems [1,2]. For instance, in the refining plant asphaltene flocculation can cause loss of production due to the need of stops for unit cleaning, increased energy expenditure due to deposit formation on heat exchangers or coking in furnace tubes, organic sludge formation at the bottom of storage tanks and the possibility of flocculation during the cargo tanks preparation for refineries, which has a high cost for disposal without environmental risks. In addition, the compatibility limit between heavy and extra heavy oils with diluents is a key step in delineating the economical viability of the flow of these oils via pipelines [3,4].

An efficient way to minimize these problems is to ensure that the difference between the solubility parameter ( $\delta$ ) of asphaltenes and de-asphalted oil fluid does not exceed a critical value inherent to each oil at which asphaltenes begin to separate from the liquid phase [5,6]. In this approach, crude oils are considered as a pseudo-binary fluid and the onset of asphaltene flocculation occurs when the difference between the solubility parameters of asphaltenes and de-asphalted oil reaches this critical value.

The combination of Flory-Huggins theory for polymer solutions [7] with Hildebrand regular solution theory [8] has been one of the most common methodologies for modeling asphaltene flocculation [9-15]. The application of this theory is also based on the same pseudo-binary approximation in which the mixture has been characterized based on the solubility parameter and the molar volume of its components. However, one of the critical steps in formulating the problem with this approach is to define precisely the solubility parameter of compounds belonging to the pseudo-binary mixture.

The modeling problems related to asphaltenes can be addressed in part to their poor chemical definition: the oil fraction insoluble in light paraffins, but soluble in aromatic solvents such as benzene or toluene [16]. From this, there are several studies reporting asphaltene subfractionation approaches, and several modifications of these approaches have also been reported [17-22]. The literature points out that those different asphaltene fractions have different molar mass, density and atomic ratio of hydrogen-to-carbon (what is used as an indicator of increased aromatic carbon content). In addition, the distribution of sulfur, nitrogen, and oxygen varies depending on the source of each crude oil [19-20]. As all these data are also known factors for changing solubility parameter, different solubility behavior are

expected for different asphaltene fractions. Thus, the subfractionation procedure should be considered in the asphaltene flocculation modeling.

The solubility parameter can be calculated using enthalpy of vaporization and molar volume of bulk or fractional properties. However, since crude oils are not completely volatile, the literature shows several convenient alternatives to obtain this property by correlations with bulk properties such as density [23], refractive index [24], API gravity [25], and molar mass [26]. Methods based on asphaltene flocculation data have also been proposed. For instance, in Brazilian oils this property is calculated taking into account the critical flocculation parameter assumption based on the oil compatibility model reported by Wiehe and Kennedy [2].

From the above, this study has two main objectives: (i) to evaluate the applicability of a unique critical flocculation parameter for Brazilian crude oils and mixtures of a Brazilian asphaltene with solvents, comparing this value to those from literature, and (ii) to verify correlations between some variations of the solubility models based on Regular Solution and Flory-Huggins theories and the modeling of the solubility behavior of least-soluble asphaltene. For this purpose, four Brazilian oil fluids and two different asphaltene cuts sequentially extracted from Brazilian atmospheric distillation residue were used. Seven synthetic mixtures were also evaluated.

### ***1.1. Solubility parameter from asphaltene flocculation data***

The solubility parameter arises from the definition of cohesive energy ( $c$ ), which is obtained from Equation 1 [27].

$$c^{1/2} \equiv \delta_{HD} = \left( \frac{\Delta_{vap}h - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where  $v_m$  is the molar volume of the saturated liquid,  $\Delta_{vap}h$  is the molar enthalpy of vaporization,  $R$  is the gas constant and  $T$  is the temperature in Kelvin.

Hansen [28] proposed a more realistic theory in which the Hildebrand solubility parameter is split into three components: dispersion forces ( $d$ ), polar interactions ( $p$ ) and

hydrogen bonding ( $h$ ). Then the so-called Hansen solubility parameter (HS) is an extension of the Hildebrand solubility parameter (HD) for polar and hydrogen bonded systems, as follows.

$$\delta_{HS}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

For Brazilian oils this property has been estimated by an experimental method based on obtaining the flocculant ratio at the asphaltene flocculation onset point ( $FROP$ , Eq. 3), which is defined as the minimal volume of a flocculant which must be added to the tested oil in order to cause the appearance of first asphaltene flocs in titration tests. To apply this method, two assumptions must be made: (i) at onset point ( $OP$ ) condition, the solubility parameter of the mixture ( $\delta_M$ ) is equal to a critical value regardless of chemical features of oil and flocculant, and (ii) that the solubility parameter is a volume-additive property.

$$FROP = V_f / M_{oil} \quad (3)$$

where  $V_f$  and  $M_{oil}$  are the flocculant volume and the oil mass at  $OP$  condition, respectively.

For a pseudo-binary mixture oil + flocculant, the solubility parameter of oils is calculated from its asphaltene flocculation experimental data, whereas the solubility parameter of flocculant ( $\delta_f$ ) must be previously known. At  $OP$  condition,  $\delta_M$  is called flocculation parameter ( $\delta_{floc}$ ) and the following relationship is considered valid:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_{oil} \quad (4)$$

where  $\delta_{oil}$  and  $\varphi_f$  are the solubility parameter of oil and the volume fraction of flocculant, respectively.

However, the existence of a critical solubility parameter ( $\delta_{floc}$ ) – at which  $OP$  occurs – has experimental evidences both to support it and to reject it. According to the reported by Wiehe and Kennedy [2]  $\delta_{floc}$  is found between the solubility parameter of methylcyclohexane and that of cyclohexane, i.e., between 15.9 and 16.8 MPa<sup>1/2</sup>, regardless of whether the oil is mixed with a noncomplexing flocculant or another oil. Andersen [29] reported  $\delta_{floc}$  from 15.63 to 16.85 MPa<sup>1/2</sup> for oils from various sources, by titrating oil with nonsolvent, and concluded that this property is independent of the dilution of asphaltene on the oil, but dependent on the titration rate which optimum value was reported as 0.06 mL/min.

On the other hand, Buckley et al. [30] based on refractive index measurements reported that  $\delta_{floc}$  decreases with increasing toluene content to mixtures of oil + toluene when they were titrated with nonsolvent. For instance,  $\delta_{floc}$  was found between 16.4 and 17.0 MPa<sup>1/2</sup> depending on the toluene/oil ratio. The authors also reported that the critical flocculation parameter assumption may lead to underestimation of the solubility parameter of crude oils. From titration tests at 2 mL/min, Garreto et al. [31] reported that  $\delta_{floc}$  tends to a constant value of 15.9 MPa<sup>1/2</sup>. These works presented  $\delta_{floc}$  between 15.63 and 17.0 MPa<sup>1/2</sup>. For instance, the volume fraction at *OP* for oil with solubility parameter of 18.0 MPa<sup>1/2</sup> mixed with n-heptane varies from 0.85 to 0.36, what is a huge difference for practical applications. Thus, it is clearly that the exact value for the flocculation parameter is an open question.

In addition, we compare the results obtained from Eq. (4) with three empirical models available in the literature. One of them proposes a correlation between solubility parameter and refractive index ( $n$ ) (Eq. 5) [24]. The second model proposes a correlation between solubility parameter, API gravity and temperature (Eq. 6) [25]. In the third model (Eq. 7) it was applied the One-Third rule on Equation 5 to obtain a method to estimate the solubility parameter from density data ( $\rho$ ) [23].

$$\delta = 52.042 \left[ \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] + 2.904 \quad (5)$$

$$\delta = 6.994 - 0.04IT - 2.29 \cdot 10^{-5}T^2 + \frac{141.5}{\text{API} + 131.5} (12.657 + 0.034T + 1.86 \cdot 10^{-5}T^2) \quad (6)$$

$$\delta = 2.904 + 26.302(\rho) - 20.5618(\rho)^2 + 12.0425(\rho)^3 \quad (7)$$

## 1.2. Solubility Models

In this approach the precipitation (superscript *P*) of asphaltenes (subscript 2) is considered as a liquid-liquid equilibrium problem, where the asphaltenes form a pure “dense liquid” phase. From the isofugacity condition [32], the equilibrium solubility of a pure asphaltene liquid phase with a liquid phase containing all the oil (superscript *solution*) is described by the following thermodynamic relation:

$$f_2^P = f_2^{solution} = \gamma_2 x_2 f_2^\circ \quad (8)$$

where  $f_2^P$  is the fugacity of the dense liquid asphaltene,  $\gamma_2$  is the activity coefficient of the asphaltene in the liquid phase referenced to  $f_2^\circ$ , which is the standard state fugacity of asphaltene as pure liquid,  $x_2$  is the mole fraction of the asphaltene in the liquid phase.

According to the Hildebrand Regular Solution theory (RS), the activity coefficient of the solute in the liquid phase can be estimated from pure component properties and volume fraction in the solution:

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_{m,2}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2 \quad (9)$$

where the subscribed 1 and 2 are related to solvent and solute, respectively.

Alternatively, the activity coefficient of the solute can also be predicted using the Flory-Huggins theory (FH) for polymer solutions as follows:

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} + \chi_{12} \phi_1^2 \quad (10)$$

The last term of Equation 10 is an energetic term which includes the so-called Flory–Huggins interaction parameter  $\chi_{12}$ . The FH model cannot be used for predictions unless a predictive form for the FH parameter is available. The predictive scheme can be based on solubility parameters as follows:

$$\chi_{12} = \frac{V_{m,i}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

Lindvig et al. [33] proposed an extension of the FH interaction parameter using Hansen solubility parameter according to Equation 12.

$$\chi_{12} = \alpha \frac{V_{m,i}}{RT} \left[ (\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + 0.25(\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + 0.25(\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \right] \quad (12)$$

where  $\alpha$  is an adjustable parameter.

Kikic et al. [34] proposed a modified volume fractions on the combinatorial term of UNIFAC model (which uses the FH combinatorial term), as follows:

$$\omega_2 = \frac{x_2 r_2^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (13)$$

where  $r_j$  is the number of segments of component  $j$ .

From this modification Equation 10 can be written according to Equation 14.

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\omega_2}{x_2} + 1 - \frac{\omega_2}{x_2} + \chi_{12} \varphi_1^2 \quad (14)$$

In this paper, different combinations between the FH combinatorial and energetic terms were tested to find the best combination to explain the solubility data of the least-soluble asphaltenes. In addition, RS was used with both Hildebrand and Hansen solubility parameters.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Oil samples

The Petrobras Research Center (CENPES) provided three Brazilian crude oils, from ultra-deep pre-salt reservoir (oil A) and from post-salt reservoir (oils B and C), and an atmospheric distillation residue (D). Table 1 presents the reported density at 298.15 K, API gravity, SARA composition (percentage by weight of saturates, S, aromatics, A, resins, R, and asphaltenes, As) and volume fractions at *OP* measured from titration tests adopting heptane flow equal to 0.05 mL/min for each crude oil. The information about SARA composition of sample B and volume fractions at *OP* for sample C were not available.

Table 1 - Density, API gravity, volume fractions at *OP*, and SARA composition of samples A to D.

Oil	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	°API	$\varphi_{oil}$	$\varphi_{heptane}$	% S	% A	% R	% As
A	0.8818	28.3	0.42	0.58	51.5	21.7	25.9	0.9
B	0.9722	13.5	0.46	0.54	-	-	-	-
C	0.8839	27.9	-	-	51.1	23.8	23.0	2.1
D	1.0133	7.6	0.26	0.74	27.2	26.7	32.0	14.1

## 2.2. Asphaltene flocculation parameter from crude oil phase

As the real solubility parameter of crude oils is not known,  $\delta_{floc}$  cannot be estimated according to Equation 4. Thus, a different approach was adopted to calculate it for crude oils. The oil phases were prepared by weighting a crude oil mass and adding a predetermined mass of solvent or solvent mixture with a weight ratio of 1:30 to obtain solubility parameters from 15.2 MPa<sup>1/2</sup> (pure n-heptane) to 18.2 MPa<sup>1/2</sup> (pure toluene). The oil phases were homogenized by magnetic stirring for twenty minutes. After waiting thirty minutes all of them were analyzed by optical microscope Motic BA 400 to check the solubility of asphaltenes. The oil phases were compared with their analogue crude oil + toluene mixture using optical microscopy (since oil + toluene do not have asphaltene flocs by definition). This procedure was adopted as the criterion to check the asphaltene stability in a specific oil phase. When asphaltene flocs are observed,  $\delta_{floc}$  is equivalent to  $\delta_{solvent}$  (or  $\delta_{solvent\ mixture}$ ). Due to the low crude oil content, its contribution to  $\delta_{floc}$  was disregarded. This procedure was repeated twice to oils A, B and C.

## 2.3. Oil refractive index

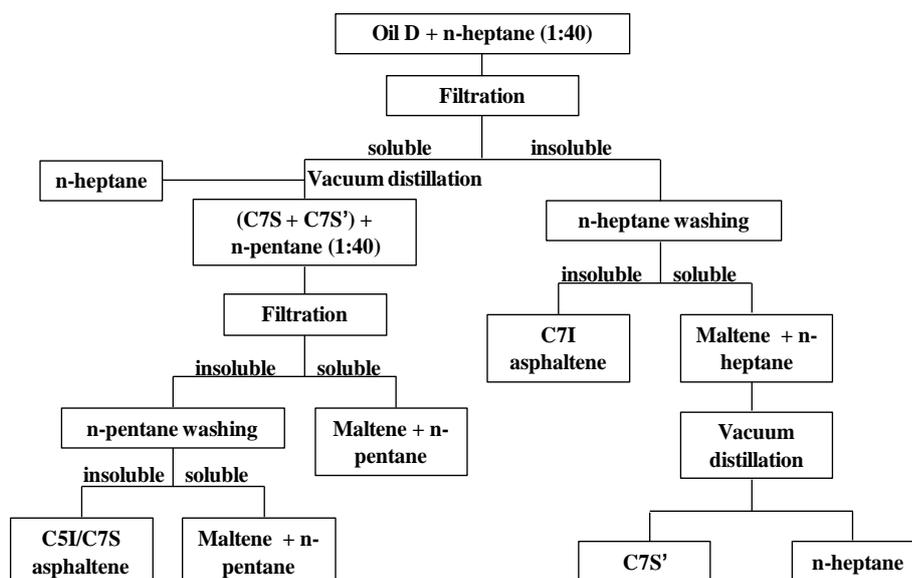
Refractive index (RI) was measured at 298.15 K with an automatic refractometer (Rudolph Research Analytical model J357). The measurement is based on the detection of the critical angle of a light emitting diode at which there is no refracted light. It is not necessary that light be transmitted through the sample, decreasing the requirement for sample

transparency. The temperature of the refractometer was controlled to  $\pm 0.01$  K. Accuracy of the measurement is  $\pm 0.00004$  for RI values from 1.29 to 1.70.

#### 2.4. Asphaltene sequential extraction from crude oil

The extraction method used in this study is based on the standard IP 143/90 [16]. Asphaltenes were extracted by dilution of sample D in n-heptane with the ratio of 1:40. The mixture D + n-heptane was heated for one hour at 373 K under reflux and then left to stand for 24 hours. After that, the mixture was filtered and the C7I asphaltene (asphaltene insoluble in n-heptane) was separated and washed in a Soxhlet extractor with n-heptane. Afterwards, the solvent was recovered and the C7I asphaltene was dried and stored at constant temperature of 293.15 K. Another asphaltene fraction was extracted from the oil fraction soluble in n-heptane resulting from the C7I extraction. The procedure was identical to that described above, except that n-pentane was used as the asphaltene nonsolvent. Therefore, this comprises the oil fraction soluble in n-heptane but insoluble in n-pentane. It was called C5I/C7S asphaltene. The mass yield of C7I and C5I/C7S were  $\approx 14\%$  and  $< 1\%$ , respectively. The extraction flowchart is found in Figure 1.

Figure 1 - Flowchart of extraction of C7I and C5I/C7S asphaltene cuts.



## 2.5. Asphaltene synthetic mixtures

The solubility behavior of asphaltenes was analyzed by titration with n-heptane (HP) in seven solvents: toluene (TL), p-xylene (XL), ethylbenzene (EB), 1-methylnaphthalene (MNP), cyclohexane (CCH), cyclohexanone (CH) and thiophene (TP). All C7I + solvent, C5I/C7S + solvent or C7I + C5I/C7S + solvent mixtures were homogenized in an ultrasonic bath for 4 hours. In all mixtures each asphaltene mass fraction is equal to 0.005. After standing 24 hours at 293.15 K, the samples were analyzed under optical microscope to check for asphaltene flocs in the mixtures. N-heptane was used in all flocculation tests as the nonsolvent (see Section 2.6). The Hildebrand solubility parameters of pure solvents were calculated according to Equation 1 from the enthalpy of vaporization and density data at 298.15 K available in the literature. The Hansen solubility parameters were obtained from Hansen [35]. The details related to Hildebrand and Hansen solubility parameter calculation can be found in the Supplementary material.

The solvent mixtures will be treated as a pseudo-single component with properties calculated using molar or volumetric averages. The solubility parameters of solvent mixtures ( $\delta_M$ ) were calculated using the volume average mixing rule:

$$\delta_M = \sum_i \varphi_i^* \delta_i \quad (16)$$

$$\varphi_i^* = \varphi_i / (1 - \varphi_{\text{asphaltene}}) \quad (17)$$

where  $\delta_i$  and  $\varphi_i$  are the solubility parameter and the volume fraction of component  $i$ .

The molar volumes of solvent mixtures were specified by molar volume fractions as follows:

$$v_{\text{mix}} = \sum_i x_i^* v_{mi} \quad (18)$$

$$x_i^* = x_i / (1 - x_{\text{asphaltene}}) \quad (19)$$

where  $v_{mix}$  and  $x_i$  are the molar volume of solvent mixture and the molar fraction of component  $i$ .

## 2.6. Asphaltenes Onset Point by NIR spectroscopy

The flocculant ratio at onset point (*FROP*, Eq. 3) in asphaltene mixtures was determined by titration with NIR spectroscopy. NIR absorbance spectra were recorded every 30 seconds using a Bruker MPA spectrophotometer equipped with a fiber optic probe with an optical path of 5 mm. The probe was immersed in the stirring asphaltene mixture in a jacketed vial at 298.15 K. In all measurements 7.0 g of mixtures were used. The masses were recorded on an analytical balance with a precision of  $\pm 0.0001$  g. *FROP* was achieved at the minimum absorbance at wavelength of  $6250 \text{ cm}^{-1}$  (1600 nm).

In these types of measurements, initially a decrease in the absorbance signal is recorded due to dilution with n-heptane. At the appearance of the first asphaltene flocs that absorb or scatter light, the minimum in absorbance is reached, which corresponds to the *OP* condition. At this point,  $\delta_M = \delta_{floc}$ , and  $\delta_{floc}$  is calculated according to Equation 4. As  $\varphi_{asphaltene} \ll \varphi_{solvents}$  the term related to asphaltene in the Equation 4 was disregarded. The n-heptane flow was controlled by an automatic burette at 0.05 ml/min.

The *FROP* measurements were made with five repetitions of each mixture. The maximum standard deviation related to the *FROP* operational procedure was equal to. 0.003  $\text{m}^3/\text{kg}$ . However, the “dominant term” in the calculation of the combined uncertainty  $U_c(\delta_{floc})$  is  $u(\delta_i)$ , and for this reason special attention was given to the calculation of these data, which are presented in Table S1 found in Supplementary material.

The uncertainty of the automatic burette is stated by the manufacturer as  $\pm 0.15\%$ . In Section 3.1 data correlating the predicted solubility parameter for crude oil from Equation 4 with the heptane flow rate are shown. In the titration tests the combined uncertainty for  $\delta_{floc}$  values are calculated from Equation 4 rearranged as follows:

$$\delta_{floc} = \frac{FROP}{FROP - \rho_s^{-1}} \delta_f + \left( 1 - \frac{FROP}{FROP - \rho_s^{-1}} \right) \delta_s \quad (20)$$

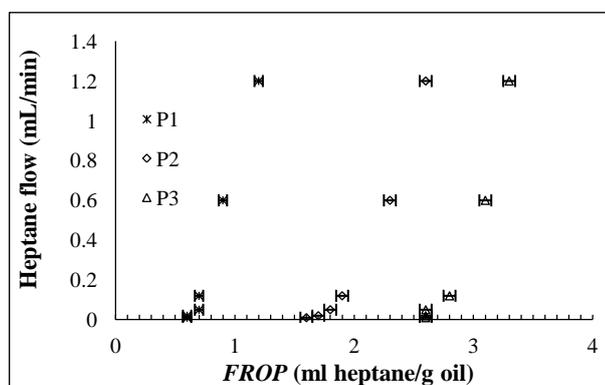
where the subscripts  $f$  and  $s$  refer to the flocculant and the solvent, respectively. Thus, Equation 4 is a particular case of Equation 20 when the solvent is the oil itself.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. The critical flocculation parameter assumption

Figure 2 presents results on the well-known influence of n-heptane flow on  $OP$  condition in crude oils obtained from reference [36]. It is important to note that the variation of n-heptane flow rate should not have critical role on the  $OP$  condition. This result shows that this type of test should take into account the kinetics inherent to the asphaltene aggregation. Otherwise, inaccurate results may be obtained and then the optical device would record a change in  $OP$  but might really be an unsuitable n-heptane flow rate.

Figure 2 -  $FROP$  vs heptane flow for crude oils P1, P2 and P3 [36].



Andersen [29] stated that high flow rates might induce local flocculation, and then the  $FROP$  might be lower, anticipating the identification of  $OP$  condition. However, if local flocculation does not occur, higher nonsolvent flow rates may lead to higher  $FROP$  at the identification of  $OP$  condition, as shown in Figure 2. These results confirm that the titration tests should be taken at slow flow rates, about 0.06 mL/min or slower. From this we can conclude that the data of Garreto et al. [6,31] was taken at flow rate above the recommended

values. From our data and analysis,  $\delta_{floc}$  of Garreto et al. might be underestimated and should be above  $15.9 \text{ MPa}^{1/2}$ .

Thus, taking into account any fixed value to  $\delta_{oil}$ , the higher the volume fraction of nonsolvent, the lower the  $\delta_{floc}$  value predicted by Equation 4, since  $\delta_{oil} > \delta_f$ . For instance, Santos (2011) reported  $\delta_{PI} = 17.4 \text{ MPa}^{1/2}$  [36], which leads to  $\delta_{floc}$  between 16.4 and 16.8  $\text{MPa}^{1/2}$  from Equation 4 when *FROP* varies from 1.2 to 0.6 as found in Figure 2. Hence, this  $\delta_{floc}$  range results in a change in the compatibility limit between P1 and n-heptane from 55% to 73% according to the oil compatibility model, Equation 4.

Then, it is realized that Equation 4 (or Eq. 20) has at least two important sources of imprecision: the choice of the n-heptane flow in *OP* measurements, and the value of  $\delta_{floc}$  adopted, since different values have been reported in the literature. In this study it was assumed that the optimum heptane flow is that from which the results of the *FROP* tests no longer change. Thus, 0.05 ml/min was considered adequate and it was applied in this study reducing this source of imprecision in predicting  $\delta_{oil}$ . This leads us to investigate the critical flocculation parameter assumption. The flocculation parameters measured from C7I + solvent mixtures titrated with n-heptane according to the procedure described in Section 2.6 are summarized in Table 3.

Table 3 - Flocculation parameters ( $\delta_{floc}$ ) in the C7I + solvent mixtures and flocculant volume fractions at *OP* ( $\varphi_{nonsolvent}$ ) along with combined standard uncertainty.

Solvent	$\delta_{floc} (\text{MPa})^{1/2}$	$\varphi_f$
P-xylene	$16.70 \pm 0.02$	0.45
Ethylbenzene	$16.80 \pm 0.02$	0.42
Toluene	$16.91 \pm 0.02$	0.44
1-methylnaphthalene	$17.05 \pm 0.06$	0.70
Cyclohexane	> 16.8	0
Cyclohexanone	$16.59 \pm 0.02$	0.73
Thiophene	$17.26 \pm 0.02$	0.60

According to Table 3, when the dispersant phases were aromatic hydrocarbon + n-heptane,  $\delta_{floc}$  were close to each other, ranging from 16.70 to 17.05  $\text{MPa}^{1/2}$ , which is more compatible to the range reported by Buckley [30] than to the range of Wiehe and Kennedy [2] or Garreto et al. [6,31]. Therefore, these results show a slight increase of  $\delta_{floc}$  with increasing

the solubility parameter of aromatic hydrocarbons. Also, one can see that C7I asphaltene was not dispersible in pure cyclohexane.

The aromatic-aromatic interactions could give clues about the flocculation parameter and solvent properties. Martinez and Iverson [37] pointed out that aromatic-aromatic interactions are energetically preferable via  $\sigma$ - $\pi$  interactions, what means that the methyl group (rather than the  $\pi$  cloud) of an adjacent molecule makes contact with  $\pi$  orbitals. Some theoretical studies [38,39] also indicated that for large fused aromatic hydrocarbon the magnitude of calculated attraction increases with increasing the aromatic surface area. In this context, “ $\pi$ -stacking” or  $\pi$  -  $\pi$  interactions might describe a favorable energetically interaction between large delocalized  $\pi$  systems such as asphaltene. In addition, Majumdar et al. [40] reported that asphaltene nanoaggregate is also susceptible to aromatic-aromatic T-shaped interaction ( $\sigma$ - $\pi$  interaction).

If, in fact, the interactions between aromatic solvent and asphaltene occurs preferably via  $\sigma$ - $\pi$  interactions it is possible to draw a relation between the ratio of  $\sigma$ -sites (methyl groups)/ $C_{\text{aromatic}}$  and the slight increase of  $\delta_{\text{floc}}$  from p-xylene (0.33  $\sigma$ -sites/ $C_{\text{aromatic}}$ ) to 1-methylnaphthalene (0.1  $\sigma$ -site/ $C_{\text{aromatic}}$ ). This relation could also explain the differences between the XL and EB isomers, since in the latter the ethyl group would act as a simple  $\sigma$ -site due to steric effects exhibiting intermediate behavior between XL and TL. However, it should be noted that these inferences are limited by the lack of precise knowledge of the effective intermolecular interactions of C7I asphaltenes. In order to provide a quantitative analysis of these data, in the next section a thermodynamic equilibrium modeling is presented.

For the polar solvents,  $\delta_{\text{floc}}$  showed opposite tendencies. While CH + HP + C7I showed the lowest  $\delta_{\text{floc}}$ , but close to that for the aromatic mixtures, TP + HP + C7I showed the highest one. The chemical features of polar solvents can be useful to explain both highest and lowest  $\delta_{\text{floc}}$ . Garcia and Andersen [41] using different approaches reported that the hydrogen bond has an important role in the asphaltene-asphaltene interaction. CH can also participate in hydrogen bonding. Therefore, CH could interfere in the asphaltene interaction by participating in intermolecular association through hydrogen bonding, requiring more nonsolvent to reach *OP* condition. On the other hand, TP is an aromatic heterocyclic pentagonal compound with high electron density due the sulfur provides a pair of electrons for the  $\pi$  cloud of ring. For this reason the sulfur carries positive charge. Asphaltene molecule has high degree of electron delocalization related to high charge dispersion effect that is distributed over the fused aromatic plane [42]. This could favor the asphaltene-asphaltene interaction.

Although both polar solvents are not typical species of any oil cut, these data may provide important clues to carefully select solvents to be added to crude oils that favors the asphaltene stability.

### 3.2. Solubility parameter of asphaltene from Regular Solution and Flory-Huggins theories

Since solubility parameters and molar volumes of solvents are known, the only unknown input parameters to apply the RS and FH in predicting the solubility behavior of asphaltenes in solvents are  $\delta_{asphaltene}$  and  $v_{m,asphaltene}$ . However, no direct experimental data were used for them in this work.

Although it is impossible to assign a unique structure for asphaltenes, currently this issue points to certain agreement for molar mass and density ranging from 0.5 - 1.5 kg/mol and 1.0 - 1.5 g/cm<sup>3</sup>, respectively [43-48]. Thus, we defined the molar mass of asphaltene at the average value of 1.0 kg/mol and density equal to 1.2 g/cm<sup>3</sup>. These values were adopted to calculate the molar volume of asphaltene.

Furthermore, with Equations 9, 10 and 14 plus *FROP* data, it is possible to estimate  $\delta_{asphaltene}$ . The strategy adopted in this paper is to assess  $\delta_{asphaltene}$  from the fugacity ratio  $f_2^P / f_2^\circ$  at 298.15 K resulting of the rearrangement of these equations because at equilibrium condition  $f_2^P / f_2^\circ$  must be constant for all asphaltene mixtures.

As Equations 9, 10 and 14 cannot be linearized for  $\delta_{asphaltene}$ , the fitting procedure was iterative. The Generalized Reduced Gradient method was used to minimize the objective function (Eq. 21) that should be equaled to unity. Models were adjusted using only results obtained for representative synthetic oils, i.e., XL + HP + C7I, EB + HP + C7I, TL + HP + C7I and MNP + HP + C7I mixtures. The CCH + C7I mixture was removed from the fit procedure, since CCH was not able to disperse asphaltenes.

$$OF = \frac{\left(f_i^P / f_i^\circ\right)_{maximum}}{\left(f_{j \neq i}^P / f_{j \neq i}^\circ\right)_{minimum}} \quad (21)$$

where  $\left(f_i^P / f_i^\circ\right)_{maximum}$  and  $\left(f_{j \neq i}^P / f_{j \neq i}^\circ\right)_{minimum}$  are the maximum and minimum fugacity ratio calculated from asphaltene flocculation data found in Table 3 for each solvent.

Therefore, the quality of the models depends both on the coherence to predict  $\delta_{asphaltene}$  and on the efficiency in minimizing the objective function. For this purpose, RS, FH theories and the modification showed by Kikic et al. [34] on the FH combinatorial term (FHK) are combined with both Hildebrand and Hansen solubility parameters. The results are summarized in Tables 4 and 5. The asphaltene contribution is also taken into account in predicted  $\delta_{floc}$  by solubility models.

Table 4 - Predicted Hildebrand solubility parameter of C7I asphaltene, objective function value and maximum and minimum calculated fugacity ratio at *OP*.

Model	$\delta_{asphaltene}$	<i>OF</i>	$(f_i^P / f_i^\circ)_{maximum}$	$(f_{j \neq i}^P / f_{j \neq i}^\circ)_{minimum}$
RS + HD	15.5	1.14	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
FH + HD	17.2	1.89	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$
FHK + HD	15.1	1.15	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$

Table 5 - Predicted Hansen solubility parameters of C7I asphaltene, objective function value and maximum and minimum calculated fugacity at *OP*.

Model	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_T^a$	<i>OF</i>	$(f_i^P / f_i^\circ)_{maximum}$	$(f_{j \neq i}^P / f_{j \neq i}^\circ)_{minimum}$
RS + HS	16.1	0.0	0.0	16.1	1.07	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$
FH + HS	16.7	0.0	1.4	16.7	1.65	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$7.58 \cdot 10^{-6}$
FHK + HS	16.070	0.152	0.692	16.086	1.00	$1.9384306 \cdot 10^{-4}$	$1.9384307 \cdot 10^{-4}$

$$^a \delta_T \equiv \delta_{asphaltene} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

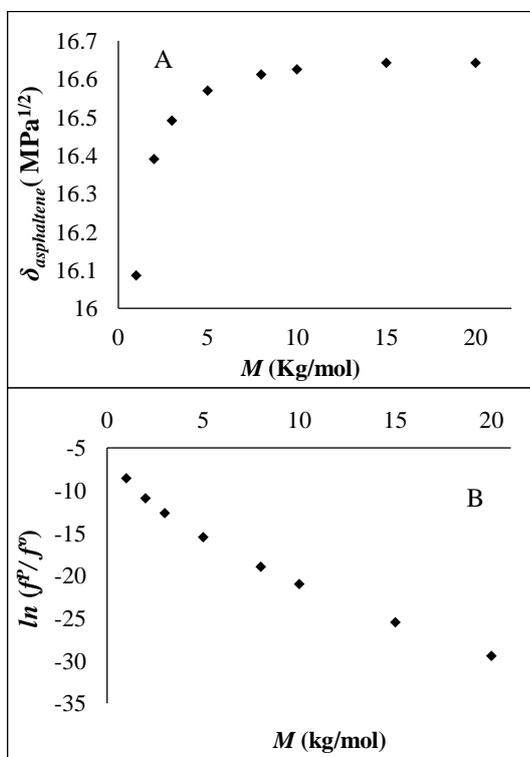
From Tables 4 and 5 one can perceive that FH + HD and FH + HS yielded the worst performances with the maximum asphaltene fugacity ratio at least 89% higher than the lower one. RS + HD and FHK + HD yield a relatively poor performance in minimizing the objective function, with the maximum asphaltene fugacity ratio about 15% higher than the lower one. In addition, despite the RS theory simplicity, RS + HD and FHK + HD predicted similar solubility parameter for asphaltenes. On the other hand, FH + HD yielded the highest predicted  $\delta_{asphaltene}$ . The similar performances related to RS + HD (which has the simplest combinatorial term) and FHK + HD found in Table 4 are of particular importance for hydrocarbon systems since the literature has reported that for such systems better results can be obtained mainly from changes in the combinatorial term [34,49-51].

Table 5 shows trends that are the same as those presented in Table 4, which are RS + HS and FHK + HS with better performance than the FH + HS. RS + HS and FHK + HS yielded solubility parameters for asphaltenes corresponding to values close to the lower limit of  $\delta_{asphaltene}$  already reported in the literature which fall between 16.4 and 21.4 MPa<sup>1/2</sup> [52-55] for usual asphaltenes. The use of Hansen solubility parameter also improved their efficiency to minimize the objective function, especially for FHK + HS. In all cases, the best performances were obtained when the universal parameter  $\alpha$  is set equal to 1. The capability FHK + HS to describe asphaltene solubility behavior is remarkable since it has already been reported that solubility models were not capable of qualitatively or quantitatively describing the solubility behavior of some asphaltene-like compounds, even with the solubility parameter as an adjustable parameter [56]. However, we proved that it can be made for real asphaltene fraction by a suitable combination between combinatorial and energetic terms as found in Table 5.

The results of the modeling are also consistent with the expected dominance of the dispersive term of the Hansen solubility parameter since the dispersive force is the main type of asphaltene interaction. Thus, it was not possible to make correct estimates of asphaltene stability without also taking polar and hydrogen-bonding interactions into consideration. From Tables 4 and 5, the best combination to explain the experimental solubility data of asphaltene was to consider the modified volume fractions on the FH combinatorial term showed by Kikic et al. [34] together with the introduction of Hansen solubility parameter in the energetic term, FHK + HS, and set the universal parameter  $\alpha$  equal to 1,  $f_i^P / f_i^\circ$  equal to  $1.9384307 \cdot 10^{-4}$ , and asphaltene  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ , and  $\delta_h$  equal to 16.070, 0.152, and 0.692, respectively.

Although asphaltene molar mass of 1000 g/mol is equivalent to asphaltene molecules, there are evidences that asphaltene tends to form nanoaggregates of 6 to 10 molecules even at low concentrations ( $\approx 100$  mg/L in toluene) and it also tends to form clusters of nanoaggregates close to and during the *OP* condition [57]. Thus, a nanoaggregate would act as a pseudomolecule and, consequently, the molar mass adopted for asphaltene could be underestimated. Therefore, the sensitivity of the FHK + HS was evaluated on its coherence to predict the solubility parameter of asphaltene as a function of the molar mass of asphaltene, as follow in Figure 3.

Figure 3 - (A) Predicted FHK + HS solubility parameter of asphaltene, and (B) the predicted natural logarithm of the fugacity ratio (Eq. 21) as a function of asphaltene molar mass.



As one can see, FHK + HS predicted an asymptotic increase of  $\delta_{asphaltene}$  ranging from 16.1 to 16.6 MPa<sup>1/2</sup> due to the increase of molar mass (Fig. 3A) from 1 to 20 kg/mol, respectively. In contrast, it is observed a decrease in the fugacity ratio due to molar mass increasing (Fig. 3B). It means that FHK + HS coherently predicts that the fugacity of asphaltene in the liquid phase increases relative to the “dense-liquid” asphaltene with increasing molar mass. In all cases related to Figure 3 the objective function was matched to unity.

### 3.3. Flocculation parameter from Regular Solution and Flory-Huggins theories

As an attempt to establish better relations between the prediction of least-soluble asphaltene solubility in organic solvents and solubility model combination, in this step  $\delta_{asphaltene}$  and fugacity ratio found in Tables 4 and 5 were used to predict  $\delta_{floc}$  and the volume

of n-heptane ( $\varphi_{heptane}^*$ ) necessary to reach it in the CCH + C7I, CH + C7I and TP + C7I mixtures by rearrangement of Equations 9, 10 and 14. These mixtures were chosen to perform this prediction step because they did not participate in the solubility parameter estimation for asphaltene. Moreover, this series of mixtures has polar and nonpolar solvents, which allowed evaluating if the performance of the models can be related to the different molecular interactions of each kind of solvent used to prepare the mixtures as proposed by Hansen.

Due to better efficiency in minimizing the objective function, only RS and FHK were selected for prediction tests. Table 6 presents the experimental and predicted  $\delta_{floc}$  and  $\varphi_{heptane}^*$ .

Table 6 - Experimental and predicted  $\delta_{floc}$  and  $\varphi_{heptane}^*$  at *OP* using Regular Solution and Flory-Huggins theories.

Experimental		RS + HD		RS + HS		FHK + HD		FHK + HS	
$\varphi_{heptane}^*$	$\delta_{floc}$								
CCH + HP + C7I									
0	16.8	0.16	16.6	0.12	16.6	0	16.8	0	16.8
CH + HP + C7I									
0.73	16.6	0.62	17.1	0.66	16.9	0.63	17.0	0.71	16.7
TP + HP + C7I									
0.60	17.3	0.63	17.1	0.65	17.0	0.60	17.3	0.67	16.9

From the experimental data, there is no composition of CCH + HP + C7I mixture at which C7I asphaltene is soluble. Thus, the precise modeling result must be no physically meaningful numerical solution at which the fugacity ratio in this mixture is equal to the average value obtained from the experimental *FROP* data or  $\delta_{floc}$  equal to  $\delta_{CCH}$  when the condition of fugacity ratio equality is met. According to Table 6 FHK + HD and FHK + HS were quite efficient to predict asphaltene solubility behavior for CCH + HP + C7I mixtures. However, RS provides a large composition range in which C7I asphaltene could be soluble in this mixture with both HD and HS parameter.

Although Flory-Huggins theory arises from packing and interaction between neighbor cells at composition equal to the global one, which could be inadequate to describe specific molecular interactions as hydrogen bond or strong polar effects that are found in CH and TP mixtures, FHK + HS was reasonably accurate to predict the solubility behavior of asphaltenes

in both polar and associative solvents, since these effects are included in Hansen solubility parameters. Mannistu et al. [58] had already reported that FH + HS improves its predictive ability to describe the asphaltene solubility in polar solvents. However they did not presented accurate predictive results. This strongly indicates that both suitable qualitative and quantitative results found in Tables 5 and 6 are due to the combination of Kikic combinatorial term and the adoption of Hansen's parameters instead of just by introduction of Hansen's parameters. Furthermore, FHK + HS was the only combination that presented both good predictive performance and equaled the objective function for the unit, which represents a great advantage over FHK + HD combination.

It is worthwhile to mention that the maximum error in the prediction of nonsolvent volume fraction at *OP* is 0.07, a low error, and it occurs using thiophene as solvent, what is a case far away from the reality in oils.

### ***3.4. Asphaltene flocculation parameter in oil phases***

The procedure described in the Section 2.2 has the advantage of keeping the asphaltenes and maltenes (see Figure 1) “intact” which could more satisfactorily reproduce the behavior of asphaltene solubility in crude oils than fractionated asphaltene dispersed in synthetic mixtures for which the continuum asphaltene phase has been broken and would probably not reflect the conditions in the original sample.

The crude oils A, B and C were select for this step; however only for oil phase C the experimental observation of flocs was unambiguous. The most accurate result for oil phase C is due to the fact that oil C has considerably lower amount of non-asphaltenic particles suspended than oils A and B. Thus, this feature unambiguously allowed observing the appearance of first asphaltene flocs by contrast with the oil phase C + TL according to the procedure described in Section 2.2.

The first asphaltene flocs were observed for oil phase C + solvent at  $\delta_{solvent} = 16.8$  MPa<sup>1/2</sup> ( $\phi_{TL} = 0.53$  and  $\phi_{HP} = 0.47$ ). Although the experimental data for oil phases A and B were not so unambiguous as for the oil phase C, due to the presence of non-asphaltenic particles, our measurements also led to flocculation parameters equal to 16.8 and 16.7 MPa<sup>1/2</sup>. The agreement of the  $\delta_{floc}$  values presented by the pre-salt oil (oil A) and post-salt oils (oils B and C) is an important result since special attention is being dedicated to anticipate solutions

for the new sources of Brazilian oils [59,60]. In addition the  $\delta_{floc}$  found in Table 7 are fully compatible with the range found for synthetic oils EB + HP + C7I, TL + HP + C7I and XL + HP + C7I found in Table 3, and the upper limit of the range reported by Wiehe and Kennedy [2] as well as inside the range reported by Buckley [30].

Table 7 presents the experimental refractive index,  $\delta_{floc}$  obtained according to Session 2.5, and  $\delta_{oil}$  predicted from Equations 4 to 7. To calculate the combined uncertainty  $U_c(\delta_{oil})$  using Equation 4 from the volume fraction data found in Table 1, we adopted  $u(\rho_{HP})$  and  $u(\delta_{HP})$  found in Supplementary material, the highest  $u(\delta_{floc})$  found in Table 3 and the reported  $u(\rho_{oil}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $u(M_{oil}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$ .

Table 7 - Refractive index,  $\delta_{floc}$  and predicted  $\delta_{oil}$  of crude oils A to D using Eqs. 4 to 7.

Oil	$n^a$	$\delta_{floc}$	$\delta_{oil}$			
			Eq. 4	Eq. 5	Eq. 6	Eq. 7
A	1.49802	$16.8 \pm 0.06$	$19.0 \pm 0.1$	18.2	18.4	18.4
B	1.53925	$16.7 \pm 0.06$	$18.4 \pm 0.1$	19.2	20.1	18.2
C	1.50525	$16.8 \pm 0.06$	-	18.3	18.0	18.4
D	-	$16.8^b \pm 0.06$	$21.3 \pm 0.2$	-	19.7	21.0

<sup>a</sup>  $u(n) \pm 0.00004$ . <sup>b</sup> Average  $\delta_{floc}$  found for oils A, B and C.

As can be seen, the solubility parameters predicted for the oils A, B and D from Equation 4 using  $\delta_{floc}$  equal to  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$  plus the volume fractions at *OP* found in Table 1, led to values in agreement with three semi-quantitative models available in the literature. This reinforces that the presented procedures and values used for obtaining  $\delta_{oil}$  are effective, experimentally based on *OP*, and totally compatible with the available correlation models. We also assume that asphaltene stability in simplified oil phases prepared from oil + solvent should exhibit similar behavior as the original crude oil, and it can capture the main physical conditions that lead to the asphaltene flocculation.

Although in this step the flocculation microscopy results related to oils are compared to NIR titrations, Santos (2011) [36] has already reported that asphaltene flocculation data obtained from NIR titrations is compatible with those obtained by optical microscopy. The author reported that these two techniques do not yield differences greater than 0.1 mL/g with respect to achievement of *OP* condition. Thus, we also considered valid the present correlation.

### 3.5. Critical flocculation parameter of least-soluble asphaltene: asphaltene blends and effect of polar solvents

The basic hypothesis of the experimental method based on the asphaltene flocculation onset point asserts that the solubility of the least-soluble asphaltene is not influenced neither by the bulk composition nor the asphaltene fraction composition itself for any oil sample. To evaluate how much the solubility of Brazilian C7I asphaltene is affected by the presence of similar asphaltene molecules, in nonpolar and polar solvents, the C5I/C7S asphaltene (species soluble in n-heptane, but insoluble in n-pentane) was added to C7I + solvent mixtures and titrated with n-heptane. Table 8 shows  $\delta_{floc}$  values for quaternary mixtures C7I + C5I/C7S + HP + solvent as well as  $\varphi_{n-heptane}$  at *OP*. All the mixtures have both C5I/C7S and C7I asphaltenes in mass fraction ( $x_w$ ) equal to 0.005.

Table 8 -  $\delta_{floc}$  for quaternary mixtures C7I + C5I/C7S + HP + solvent and  $\varphi_{n-heptane}$  at *OP*.

Solvent	$\delta_{floc}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\varphi_{n-heptane}$
Ethylbenzene	16.41 ± 0.02	0.56
P-xylene	16.49 ± 0.02	0.53
Toluene	16.52 ± 0.02	0.56
Cyclohexanone	16.55 ± 0.02	0.73
Thiophene	17.20 ± 0.02	0.61

Comparing the results presented in Tables 3 and 8, it can be observed that for the mixtures containing EB, XL and TL, the addition of C5I/C7S asphaltene demanded more nonsolvent to reach the *OP* condition. This means that the presence of C5I/C7S increased the solubility of the least-soluble asphaltene. Moreover, the critical solubility parameter at which the *OP* occurs was decreased, since  $\delta_{heptane} = 15.21$  MPa<sup>1/2</sup> and its volume fraction at *OP* was increased in all three mixtures. These values are available in the last columns of Tables 3 and 8. These results differ from those presented for similar studies [61] that asserted that C7I stabilizing species (obtained from crude oil according to the ASTM D2007) are effective in avoiding flocculation only when they were at a significantly greater concentration than C7I. The results presented in Table 8 show that C5I/C7S acts as a stabilizing species in EB, XL and TL mixtures, and that equal amounts of these two asphaltene cuts studied here were enough to significantly change the stability of the least-soluble asphaltene.

Nevertheless, for CH + HP + C7I + C5I/C7S and TP + HP + C7I + C5I/C7S,  $\delta_{floc}$  presented in Table 8 is similar to the results obtained without C5I/C7S addition (Table 3). This means that the equilibrium compositions at *OP* were just softly influenced due to the change of asphaltene fraction composition. This fact is not quite obvious. Nonetheless, due to the lack of accurate knowledge of the chemical structure of C7I asphaltene, the chemical features of polar solvents do not support a full comprehension of why the variation of asphaltene phase composition does not displace the equilibrium condition at *OP* in polar solvents. Also, the modeling of this problem is more complex, since one should first establish whether the *OP* occurs with a blend of the two asphaltene fractions in the dense liquid (or just the least-soluble), and whether the bulk liquid activity coefficient might be used also for the dense liquid phase.

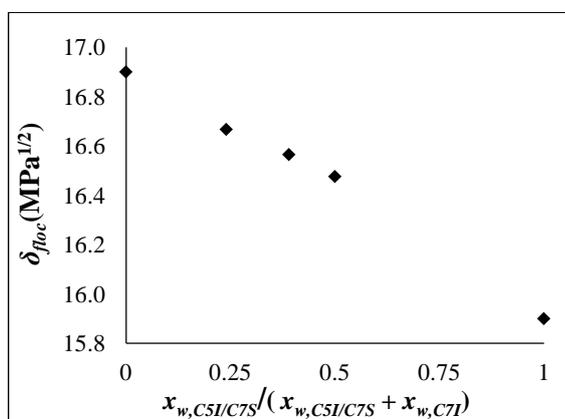
### 3.6. Correlation between $\delta_{floc}$ and asphaltene subfractionation

An interesting result is the fact that although C5I/C7S asphaltene was extracted from the oil fraction soluble in n-heptane (see Figure 1), it also exhibited flocculation tendency in binary mixture TL + C5I/C7S titrated with n-heptane. Moreover, Table 9 and Figure 4 showed that there is a strong correlation between the amount of C5I/C7S added to TL + C7I mixtures and the *OP* condition, and consequently between the amount of C5I/C7S and  $\delta_{floc}$ .

Table 9 - Influence of C5I/C7S asphaltene content on the flocculation parameter in TL + C7I mixtures.

$x_{w,C5I/C7S}$	$x_{w,C5I/C7S}/(x_{w,C5I/C7S} + x_{w,C7I})$	<i>FROP</i>	$\delta_{floc}$
0.005	1.00	$4.407 \pm 0.007$	$15.85 \pm 0.02$
0.005	0.50	$1.714 \pm 0.003$	$16.45 \pm 0.02$
0.0032	0.39	$1.507 \pm 0.002$	$16.54 \pm 0.02$
0.0016	0.24	$1.343 \pm 0.002$	$16.63 \pm 0.02$
0	0.00	$0.910 \pm 0.001$	$16.91 \pm 0.02$

Figure 4 - Flocculation parameter *versus* C5I/C7S/C7I asphaltene ratio in TL + HP + C7I + C5I/C7S mixtures.



From some studies that showed correlations between the polarities of asphaltene subfractions and the value of  $\delta_{floc}$  at which they flocculate asserting that the greater the polarity of the asphaltene subfraction the greater is  $\delta_{floc}$  [19], and that different asphaltene solubility fractions consist of similar molecular components but in different population ratios [62], it is possible to assume that the C7I asphaltene could be more polar than the C5I/C7S, and that asphaltene blend composition has high importance on *OP*, what may lead to different values of  $\delta_{floc}$ . Thus, the solubility behavior of the least-soluble asphaltene can be affected by the composition of the full fraction. However, from the mass yield of C7I and C5I/C7S extractions ( $\approx 14\%$  and  $< 1\%$ , respectively), it may be noted that the real ratio  $x_{w,C5I/C7S} / (x_{w,C5I/C7S} + x_{w,C7I})$  in oil D should be close to zero. This again points out that  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$  is a suitable value for the flocculation parameter for Brazilian oils.

On the other hand, the stabilization of the least-soluble asphaltene due to the introduction of the C5I/C7S fraction is compatible with what the literature has defined as the effect of the asphaltene-resin interaction [63-65], which would provide an alternative form to interpret the results from the addition of C5I/C7S asphaltene. Therefore, instead of observing the effect of the  $\delta_{floc}$  changing due to the variation of the asphaltene fraction composition, we would in fact be observing the variation of the  $\delta_{floc}$  changing due to the addition of the small fraction of resins which is insoluble in n-pentane and soluble in n-heptane.

However, in fact, if the C5I/C7S fraction could be better classified as resin, this is also a remarkable result since the efficient stabilization of Brazilian C7I asphaltenes by resins has only been achieved when the resin/C7I ratio (R/A) is much higher than the unit. For instance, through titration tests carried out in Brazilian C7I asphaltene + toluene + n-heptane mixtures, González et al. [61] and Mansur et al. [64] reported that *FROP* values were significant

modified only when  $R/A > 3$  and  $R/A = 5$ , respectively. Therefore, this leads us strongly to believe that the study of stability of least-soluble asphaltene should be conducted bearing in consideration the distribution of species in the asphaltene fraction, and that the sequential extraction method shown in Figure 1 was the key step for this particular result.

Currently, a study involving a broader range of Brazilian oils is being carried out to confirm this value, because a small change in the flocculation parameter can cause significant change in the limit of compatibility between oil fluids from the oil compatibility model.

#### **4. CONCLUSION**

The basic hypothesis of the critical solubility parameter assumption was verified in both Brazilian oils (from post and pre-salt reservoir) and nonpolar and polar synthetic mixtures. From these results, this work proposed a modification of the universal flocculation parameter used as an input data to calculate solubility parameter for Brazilian crude oils. The new value proposed is  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ . Moreover, from the solubility data of asphaltene and asphaltene blends in both nonpolar and polar solvents, these results indicate that Brazilian oils without the asphaltene fraction insoluble in n-heptane have a flocculation parameter about  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  smaller than the value reported for usual Brazilian oils. It was also demonstrated that the Kikic modification of the FH combinatorial term plus the replacement of the traditional Hildebrand solubility parameter by the Hansen solubility parameter in the energetic term can significantly improve the performance of this model related to predictions of the solubility behavior of asphaltene.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors are grateful to the Brazilian Agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and also to PETROBRAS for financial support and samples supply.

## 5. REFERENCE

- [1] Guzmán R, Ancheyta J, Trejo F, Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel* 2017;188:530 - 543.
- [2] Wiehe IA. Asphaltene solubility and fluid compatibility. *Energ Fuel* 2012;26:4004 -16.
- [3] Rodríguez S, Ancheyta J, Guzmán R, Trejo F. Experimental setups for studying the compatibility of crude oil blends under dynamic conditions. *Energy Fuel* 2016;30:8216 - 25.
- [4] Muñoz JAD, Ancheyta J, Castañeda LC. Required viscosity values to ensure proper transportation of crude oil by pipeline. *Energy Fuel* 2016;30:8850 - 54.
- [5] Redelius PG. Solubility parameters and bitumen. *Fuel* 2000;79:27 - 35.
- [6] Garreto MSE, Mansur CRE, Lucas EF. A Model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. *Fuel* 2013;113:318 - 22.
- [7] Flory PJ, Thermodynamics of high polymer solutions. *J Chem Phys* 1942;10:51 - 61.1
- [8] Hildebrand JH. Solubility: XII. Regular Solutions. *J Am Chem Soc* 1929;51:66 - 80.
- [9] Hirschberg A, deJong LNJ, Schipper BA, Meijer JG. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Soc Pet Eng J* 1984;24:283 - 93.
- [10] Behbahani TJ, Ghotbi C, Taghikhani V, Shahrabadi A. A modified scaling equation based on properties of bottom hole live oil for asphaltene precipitation estimation under pressure depletion and gas injection conditions. *Fluid Phase Equilib* 2013;358:212 - 9.
- [11] Shahebrahimi Y, Zonnouri A. A new combinatorial thermodynamics model for asphaltene precipitation. *J Pet Sci Technol* 2013;109:63 - 69.
- [12] Nourbakhsh H, Yazdizadeh M, Esmailzadeh F. Prediction of asphaltene precipitation by the extended Flory–Huggins model using the modified Esmailzadeh–Roshanfekar equation of state. *J Pet Sci Technol* 2012;80:61 - 8.
- [13] Pazuki GR, Nikookar M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil. *Fuel* 2006; 85: 1083 - 6.
- [14] Nikookar M, Pazuki GR, Omidkhah MR, Sahranavard L. Modification of a thermodynamic model and an equation of state for accurate calculation of asphaltene precipitation phase behavior. *Fuel* 2008;87:85 - 91.
- [15] Mohammadi, AH, Eslamimanesh A, Richon A. Monodisperse thermodynamic model based on chemical + Flory–Huggins polymer solution theories for predicting asphaltene precipitation. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:4041 - 55.

- [16] IP-143:2004. Methods of test for petroleum and its products. Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products,2005.
- [17] Buch L, Groenzin H, Gonzalez E, Andersen SI, Galeana CL, Mullins OC. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. *Fuel* 2003;82:1075 - 84.
- [18] Ilyin S, Arinina M, Polyakova M, Bondarenko G, Konstantinov I, Kulichikhin V, Malkin A. Asphaltenes in heavy crude oil: designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *J Pet Sci Eng* 2016; 147:211 - 7
- [19] Kharrat AM. Characterization of Canadian heavy oils using sequential extraction approach. *Energ Fuels* 2009;23:828 - 34.
- [20] Leyva C, Ancheyta J, César B, Marcos M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel Process Technol* 2013;106:734 - 8.
- [21] Yang F, Tchoukov P, Pensini E, Dabros T, Czarnecki J, Masliyah J, Xu Z. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: Interfacial behaviors. *Energ Fuel* 2014;28:6897 - 904.
- [22] Yang Z, Chen S, Peng H, Li M, Lin M, Dong Z, Zhang J, Ji Y. Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: Precipitant, concentration, and temperature. *Colloids Surf A* 2016;497:327 - 35.
- [23] Vargas FM, Chapman WG. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilib* 2010;290:103 - 8.
- [24] Wang JX, Buckley JS. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energ Fuels* 2001;15:1004 - 12.
- [25] Correra S, Merlini M, Lullo AD, Garcia DM. Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:9307 -15.
- [26] Yang Z, Ma CF, Lin XS, Yang JT. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. *Fluid Phase Equilib* 1999;157:143 - 8.
- [27] Hildebrand J, Scott RL. *The Solubility of Nonelectrolytes*. New York: Reinhold; 1950.
- [28] Hansen CM. *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient: Their Importance in Surface Coating Formulation*. Lyngby: Copenhagen Danish Technical Press; 1967.
- [29] Andersen SI. flocculation onset titration of petroleum asphaltenes. *Energ Fuel* 1999;13:315 - 22.

- [30] Buckley JS, Wang J, Creek JL. Solubility of the least-soluble asphaltene. In: Mullins OC, Sheu EY, Hammami A, Marshall AG. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. New York: Springer; 2007.
- [31] Garreto M, González G, Ramos A, Lucas E. Looking for a model solvent to disperse asphaltenes. *Chem Chem Technol* 2010;4:317 - 23.
- [32] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Azevedo, EG. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- [33] Lindvig T, Michelsen ML, Kontogeorgis GM. A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilib* 2002;203:247 - 60.
- [34] Kikic I, Alessi P, Rasmussen P, Fredenslund A. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *Can J Chem Eng* 1980;58:253 - 8.
- [35] Hansen CM. *Hansen Solubility Parameters: A user's Handbook*. New York: CRC Press; 2007.
- [36] Santos DC. *Avaliação da metodologia de determinação do início da precipitação dos asfaltenos em petróleos utilizando FT-NIR [dissertation]*. São Luís (Brazil): Universidade Federal do Maranhão; 2009 [Portuguese].
- [37] Chelsea R, Martinez RC, Iverson BL. Rethinking the term “ $\pi$ -stacking”. *Chem Sci* 2012;3:2191 - 201.
- [38] Bjork J, Hanke F, Palma C, Samori P, Cecchini M, Persson M. Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through  $\pi$ - $\pi$  stacking. *J Phys Chem Lett* 2010;1:3407 - 12.
- [39] Grimme S, Lichtenfeld CM, Antony J. Noncovalent interactions between graphene sheets and in multishell (hyper) fullerenes *J Phys Chem C* 2007;111:11199 - 207.
- [40] Majumdar RD, Montina T, Mullins OC, Gerken M, Hazendonk P. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Fuel* 2017;193:359 - 68.
- [41] Garcia DM, Andersen SI. Application of isothermal titration calorimetry in the investigation of asphaltene association. In: Mullins OC, Sheu EY, Hammami A, Marshall AG. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. New York: Springer; 2007.
- [42] Becker JR. *Crude oil waxes, emulsions and asphaltenes*. Oklahoma: Penn Well; 1997.
- [43] Wilhelms A, Larter SR, Schulten HR. Characterization of asphaltenes by pyrolysis-field ionization mass spectrometry - some observations. *Org Geochem* 1993;7:1049 - 62.
- [44] Rodgers RP, Marshall AG. *Petroleomics: Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR)*

MS). In: Mullins OC.; Sheu EY, Hammami A, Marshall AG. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. New York: Springer; 2007.

[45] Ghanavati M, Hassanzadeh H, Abedi J. Application of Taylor dispersion technique to measure mutual diffusion coefficient in hexane + bitumen system. *AIChE J* 2014;60:2670 - 82.

[46] Rogel E, Moir M, Witt M. Atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization coupled to fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to characterize asphaltene solubility fractions: studying the link between molecular composition and physical behavior. *Energ Fuel* 2015;29:4201- 9.

[47] Ovalles C, Rogel E, Morazan H, Moir ME. Synthesis, characterization, and mechanism of asphaltene inhibition of phosphopropoxylated asphaltenes. *Fuel* 2016;180:20 - 6.

[48] Honse SO, Ferreira SR, Mansur CR, Lucas EF, González G. Separation and characterization of asphaltenic subfractions. *Química Nova* 2012;35:1991 - 4.

[49] Larsen BL, Rasmussen P, Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind Eng Chem Res* 1987;26:2274 - 86.

[50] Moller B, Rarey J, Ramjugernath D. Extrapolation/interpolation of infinite dilution, activity coefficient as well as liquid and solid solubility between solvents: Part 1. Alkane solvents. *Fluid Phase Equilib* 2014;361:69 - 82.

[51] Radfarnia HR, Ghotbia C, Taghikhani V, Kontogeorgis GM. A modified free-volume-based model for predicting vapor-liquid and solid-liquid equilibria for size asymmetric systems. *Fluid Phase Equilib* 2005;234:94-100.

[52] Powers DP, Sadeghi H, Yarranton HW, van den Berg FGA. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes. *Fuel* 2016;178:218 - 33.

[53] Aray Y, Bravo RH, Parra JG, Rodríguez J, Coll DS. Exploring the structure-solubility relationship of asphaltene models in toluene, heptane, and amphiphiles using a molecular dynamic atomistic methodology. *J Phys Chem A* 2011;115:11495 - 507.

[54] Aguiar JI, Garreto MS, González G, Lucas EF, Mansur CR. Microcalorimetry as a new technique for experimental study of solubility parameters of crude oil and asphaltenes. *Energ Fuel* 2013;28:409 - 16.

[55] Redelius P, Soenen H. Relation between bitumen chemistry and performance. *Fuel* 2015;140:34 - 43.

- [56] Dechaine GP, Maham Y, Tan X, Gray MR. Regular solution theories are not appropriate for model compounds for petroleum asphaltenes. *Energ Fuel* 2011;25:737 - 46.
- [57] Goual L, Sedghi M, Zeng H, Mostowfi F, McFarlane R, Mullins OC. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation. *Fuel* 2011;90:2480 - 90.
- [58] Mannistu KD, Yarranton HW, Masliyah JH. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents. *Energ Fuel* 1997;11:615 - 22.
- [59] Andrade AMT, Vaz CEM, Ribeiro J, Lopreato LGR, Nascimento RFS. Offshore productions units for pre-salt projects. In: *Offshore Technology Conference*; 2015 May 04-07 Houston, Texas, USA; 2015.
- [60] Magalhães AS, Domingues EP. Blessing or curse: Impacts of the Brazilian pre-salt oil exploration. *Economia* 2014;15:343 - 62.
- [61] González G, Sousa MA, Lucas EF. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. *Energ Fuel* 2006;20:2544 - 51.
- [62] Groenzin H, Mullins OC. Molecular size of asphaltene solubility fractions. *Energ Fuel* 2003;17:498 - 503.
- [63] Mousavi M, Abdollahi T, Pahlavan F, Fini EH. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil. *Fuel* 2016;183:262–71.
- [64] Aguiar JIS, Mansur CRE. Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet–visible spectroscopy. *Fuel* 2015;140:462 - 9.
- [65] Sara M. Hashmi SM, Firoozabadi A. Self-assembly of resins and asphaltenes facilitates asphaltene dissolution by an organic acid. *J Colloid Interface Sci* 2013;394:115 - 23.

**APÊNDICE D** - Solubility parameter of Brazilian crude oils by an experimental flocculation method and several models: implications for oil cuts and asphaltene stability

Santos DC, Filipakis SD, Lima ER, Paredes ML. Solubility parameter of Brazilian crude oils by an experimental flocculation method and several models: implications for oil cuts and asphaltene stability. Artigo submetido em *Journal of Petroleum Science and Engineering*.

Abstract

In a previous study we have presented a pseudo-experimental method to obtain solubility parameter (SP) of petroleum based on asphaltene flocculation data that allows obtaining reference values for the SP of Brazilian crude oils. As the flow of heavy oils involves either mixing with lighter oils or mixing with solvents, both the prediction of limit of compatibility between the fluids and an adequate perspective of the stability of the mixtures are fundamental for the economic viability of such operations. Thus, the reference value of the pseudo-experimental SP was compared to those obtained by nine other methods available in the literature; among them six require distillation data as input, and the other three methods propose different relationships between the solubility parameter and bulk properties such as refractive index, API gravity and density. As a result, only the pseudo-experimental method along with three other methods were able to accurately predict the experimental results of the compatibility between binary oil mixtures taking into account five different samples of Brazilian oils. The solubility parameters predicted by the tested methods were apart between 1.0 and 3.7 MPa<sup>1/2</sup> for the same oil. The solubility parameters of 21 oil cuts generated from simulated distillation curves were also calculated assuming constant Watson factor. Thus, the SP calculation for bulk oil and cuts also allowed evaluating models' mathematical coherence for recovering the SP of oils by the volume fraction weighted average. It has also been shown that the modeling results diverge considerably for oil cuts having boiling points above 460 K. Moreover, models are evaluated in respect to their coherence to predict heavy fractions' enthalpy of vaporization, and the conclusion is that usually recommended models are not the best choice.

## 1 - INTRODUCTION

Ensuring the stability of crude oils during the flow is one of the key steps for the economic viability of the exploration in remote places, such as in new Brazilian post-salt reservoirs located under ultra-deep water sheets. As the stability of crude oils is widely related to asphaltene stability, which may be disturbed by the mixing of incompatible oils, an important issue in oil industry is the understanding of the compatibility and stability behavior of crude oils.

Thus, in an attempt to minimize the risks of operational procedures, several correlations have been developed to characterize the crude oils and translate typical assay parameters into compatibility and stability tendencies, such as colloidal instability index (Ashoori et al. 2017), stability index (Asomaning, 2003), Heithaus parameter (Heithaus, 1962) and toluene equivalence (Moura et al. 2010). All these methods require experimental measurements involving phase separation, are time consuming, and are not ready to online measurements. On the other hand, the oil compatibility model reported by Wiehe and Kennedy (2000) states that there is a narrow range of solubility parameter of oil below which asphaltene flocculation occurs. The range in that work was 15.9 to 16.8 MPa<sup>1/2</sup>, with 16.35 MPa<sup>1/2</sup> being adopted as a reference value. The methodology considers volume additivity of the solubility parameters of the constituents of a blend; hence its great advantage is that the only required information to predict asphaltene flocculation is the solubility parameter of the oil. Values above 16.35 MPa<sup>1/2</sup> lead to stable oils and values below lead to instable oils.

The use of the so-called Hildebrand solubility parameter (Eq. 1, Hildebrand and Scott, 1950) has been presented as an alternative for the establishment of compatibility and stability criteria from a thermodynamic approach. Although the so-called Hildebrand solubility parameter is originally defined within the restricted scope of the regular solution theory, empirical observations have already proven that this property is useful in a great variety of oil applications. For instance, Carbonezi et al. (2009) stated that the value of the solubility parameter of the blends in which the asphaltenes flocculate can be used to evaluate the decrease in the tendency of auto-association of asphaltenes due to the addition of naphthenic acids to such mixtures. Machado et al. (2001) evaluated the performance of polymeric inhibitors at the pour point of oils that presented problems related to paraffin deposition. They found that the solubility parameter of the polymer influences the pour point of Brazilian oils.

Using the solubility parameter, Shui et al. (1998) studied asphaltene flocculation from the bulk phase in the deasphalting process. Akbarzadeh et al. (2005) used the regular solution theory in the modeling of asphaltene flocculation in heavy oils and bitumen diluted in n-alkanes. Moura et al. (2010) evaluated indices and models applied to predict stability of crude oils. Garreto et al. (2013) reported a method to choose suitable “inert” solvents related to asphaltene instability to facility oil flow process. In this context, Santos et al. (2017) experimentally demonstrated that the limit of asphaltene stability (condition from which the asphaltene flocculate), in both Brazilian oils and in different asphaltene + solvent mixtures, tends to occur at the same solubility parameter value. It was also reported that good predictions of solubility parameter of crude oils should lead to good predictions asphaltene stability. Therefore, the authors established that predicting the asphaltene stability is a useful tool in assessing the quality of the predicted values of  $\delta_{oil}$ . All these studies showed good results demonstrating the versatility of solubility parameter in both oil procedures and characterization.

From the distillation data, the solubility parameter of crude oils ( $\delta_{oil}$ ) can be calculated by two forms which directly refer to Equation 1: (i) using bulk properties of crude oil and (ii) using a volume fraction weighted average, as follows:

$$\delta = \left( \frac{\Delta_{vap}h - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$\bar{\delta}_{oil} = \sum_i^n \varphi_i \delta_i \quad (2)$$

where  $\Delta_{vap}h$  is the molar enthalpy of vaporization,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the temperature,  $v_m$  is the molar volume of the saturated liquid,  $\varphi_i$  and  $\delta_i$  are volume fraction and solubility parameter of oil cut, respectively, and  $n$  is the amount of cuts.

In both approaches, the solubility parameter is estimated using the enthalpy of vaporization and the molar volume of the bulk or oil cuts. However, although the solubility parameter of crude oils has been extensively investigated, it is difficult to determine the latent heat of heavy oil fractions for the solubility parameter calculations since crude oils are not completely volatile. Thus, the literature shows several convenient alternatives to obtain this property by correlations with bulk properties such as density (Vargas and Chapman 2010),

refractive index (Wang and Buckley 2001), viscosity (Correra et al. 2005) and molar mass (Yang et al. 1999; Wang et al. 2009).

Nevertheless, it is known that different methods could yield quite different results. Thus, a critical question about estimating the solubility parameter of oils lies in obtaining data that can be used as a suitable substitution for the vaporization data. In this context, Santos et al. (2017) reported that Brazilian asphaltenes tend to flocculate in a constant value of solubility parameter equal to  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ . In this study, the authors presented a pseudo-experimental method based on asphaltene flocculation data that allows obtaining reference values for the solubility parameter of Brazilian crude oils.

In addition, it is supposed that the solubility parameter of oil cuts at 293.15 K increases as the boiling point of the cut increases. In fact, some evidence reinforces this assumption. For instance, it has been shown that for narrow oil cuts, the boiling point increases with the molar mass and density, and that the atomic ratio of hydrogen-to-carbon (which is used as an indicator of increased aromatic carbon content in oil cuts) decreases with increasing the molar mass. The results on distribution of sulfur, nitrogen, and oxygen also showed that the concentration of these three heteroatoms increases with increasing boiling point (Behrenbruch and Dedigama, 2007; Boduszynski, 1987; Daaou et al. 2016; Leyva et al. 2013; Pantoja et al. 2013; Zhang et al 2014). All these trends are known as factors that lead to increased solubility parameter of hydrocarbons at 293.15 K. Although it is known that heavier fractions, such as resins and asphaltenes, should have higher solubility parameters than lighter and intermediate fractions, there are few studies exploring their particular characteristics to improve the characterization of the heavy fractions (Poveda and Molina, 2012; Voelkel and Fall, 2014), for instance, so far we have not found data that correlate the quality of predicted solubility parameters for oil cuts to asphaltene stability using the assumption that the solubility parameter of cuts at 293.15 K increases with increasing boiling point. However, the solubility parameters reported for usual asphaltenes in the literature fall in a wide range between 16.4 and  $32.9 \text{ MPa}^{1/2}$  (Aguiar et al. 2013; Mutelet et al. 2004; Silva et al. 2013).

Furthermore, in the oil characterization, instead of a single characteristic boiling point ( $T_b$ ), a better representation of oil volatility can be obtained from the boiling point of oil cuts ( $T_{b,i}$ ) available at distillation curves such as ASTM D86, true boiling point (TBP) or simulated distillation (SD) (Riazi, 2005). Although TBP is the most used distillation curve, SD is a simple and consistent chromatographic method, and it can represent the boiling range of a crude oil mixture without any ambiguity. Thus, to obtain a representative boiling point to

be used in correlations, a specific crude oil is treated as a multicomponent mixture whose  $T_b$  is represented by an adequate average of those of the corresponding oil cuts.

In this study, the prediction of asphaltene stability in oil mixtures is done as a function of the solubility parameter of these mixtures. In this context, the pseudo-experimental method is used as a reference to evaluate nine other methods for the prediction of the solubility parameter of oils. The performance of the tested methods were also evaluated according to the prediction of the solubility parameters of oil cuts ( $\delta_{oil,i}$ ) which are generated from the vaporization data provided by the simulated distillation curves assuming constant Watson factor for each oil sample. From the results obtained with the cuts, we evaluated (i) the coherence of the curves of  $\delta_{oil,i}$  at 293.15 K vs.  $T_{b,i}$  for each model, (ii) the volume additivity hypothesis for the solubility parameter of mixtures by comparing the predicted  $\delta_{oil}$  both from the bulk properties and from the weighted average of the volume fraction (Eq. 2), and (iii) the quality of extrapolations from the validity range of the nine methods.

Four different models for enthalpy of vaporization were tested. In addition, the predicted  $\delta_{oil}$  from the enthalpy models were also evaluated in terms of three different forms of estimating molar mass and critical properties; Riazi-Daubert, Lee-Kesler, and Winn correlations.

### ***1.2 - Models to calculate solubility parameter for crude oils***

For Brazilian oils the solubility parameter has been estimated by an pseudo-experimental method based on obtaining the flocculant ratio at the asphaltene onset point (*FROP*, Eq. 3), which is defined as the minimum volume of an asphaltene flocculant which must be added to the oil to cause the appearance of the first asphaltene flocs visible in an optical microscope (Karambeigi et al. 2016) or identifiable by light scattering (Santos et al. 2017).

$$FROP = V_f / M_o \quad (3)$$

where  $V_f$  is the flocculant volume and  $M_o$  the oil mass at *FROP*.

To apply this method, two assumptions must be adopted: (i) at the onset point (*OP*), the solubility parameter of mixture ( $\delta_M$ ) is equal to a critical value regardless of chemical features of oil or flocculant (since it is a nonpolar solvent), and (ii) the solubility parameter is a volume-additive property. Thus, for a pseudo-binary mixture oil + flocculant, the model calculates the solubility parameter of oils from its asphaltene flocculation data, whereas the solubility parameter of flocculant ( $\delta_f$ ) must be previously known. At *OP* condition,  $\delta_M$  is called flocculation parameter ( $\delta_{floc}$ ) and Equation 4 is considered valid:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_{oil} \quad (4)$$

where  $\varphi$  is the volume fraction,  $f$  and *oil* are related to flocculant and crude oil, respectively.

The addition of a reference oil (whose solubility parameter is already known and presents unambiguous asphaltene flocculation) is required if the *FROP* detection with only the flocculant addition is not possible. Then, the oil mixture is titrated until the *FROP* occurrence. This procedure ensures asphaltene flocculation in the mixture. In this case, Equation 4 is modified as follows:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + \varphi_{oil} \delta_{oil} + \varphi_{ref} \delta_{ref} \quad (5)$$

Recently, Santos et al. (2017) investigated the critical flocculation parameter assumption for Brazilian asphaltenes in crude oils and in polar and nonpolar mixtures. The authors tested three different Brazilian crude oils for which small aliquots were diluted separately in different solvents, or solvent mixtures, to obtain solubility parameters from 15.2 MPa<sup>1/2</sup> (pure n-heptane) to 18.2 MPa<sup>1/2</sup> (pure toluene). As a result, 16.8 MPa<sup>1/2</sup> was ascertained as a suitable reference value with respect to the onset flocculation of Brazilian asphaltenes. The same critical solubility parameter was reported by the authors for synthetic mixtures of asphaltene + nonpolar solvent, which were titrated with n-heptane up to achieve the *OP* condition.

Wang and Buckley (2001) (Eq. 6) propose the use of a relationship between solubility parameter and the Huang's factor (term between parentheses in Eq. 6). This model was applied to oil fluids by Correra et al. (2005), who also reported a relationship between solubility parameter, API gravity and temperature in degree Celsius according to Equation 7.

$$\frac{\delta}{MPa^{1/2}} = 52.042 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + 2.904 \quad (6)$$

$$\frac{\delta}{MPa^{1/2}} = 6.994 - 0.041 T - 2.29 \cdot 10^{-5} T^2 + \frac{141.5}{^\circ API + 131.5} [12.657 + 0.034 T + 1.86 \cdot 10^{-5} T^2] \quad (7)$$

Vargas and Chapman (2010) applied the One-Third rule on Equation 6 to obtain a method to estimate the solubility parameter of hydrocarbons and oil fluids from their densities data ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) at 293.15 K ( $d_{293}$ ), as follows in Equation 8.

$$\frac{\delta}{MPa^{1/2}} = 2.904 + 26.302 d_{293} - 20.5618 d_{293}^2 + 12.0425 d_{293}^3 \quad (8)$$

Yang et al. (1999) proposed a correlation between solubility parameter, boiling point in Kelvin, molar mass ( $M$ ) in  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) at 293.15 K. Their proposal was capable of adequately providing the solubility parameter for several typical pure substances of a  $\text{C}_{5+}$  oil fraction, according to Equation 9.

$$\frac{\delta}{MPa^{1/2}} = 0.500765 T_b^{0.982382} \left( \frac{d_{293}}{M} \right)^{0.482472} \quad (9)$$

Wang et al. (2009) reported a model to predict the solubility parameter of  $\text{C}_{7+}$  fractions as a function of the molar mass in  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Eq. 10).

$$\frac{\delta}{\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}} = 6.743 + 0.938 \ln(M) - 0.0395 \ln(M)^2 - \frac{13.095}{\ln(M)} \quad (10)$$

Watson (1943) proposed a method for enthalpy of vaporization prediction that expresses its relation with reduced temperature, provided that the heat of vaporization at any other temperature is already known. Since the enthalpy of vaporization at normal boiling point ( $\Delta h_{vap}^{nbp}$ ) can be obtained from the distillation curve data for crude oils, the Watson equation (Eq. 11) was used to calculate enthalpies of vaporization at 293.15 K in this paper.

$$\Delta_{vap}h = \Delta h_{vap}^{nbp} \cdot We \quad (11)$$

where  $We = [(1 - T_r)/(1 - T_{br})]^{0.38}$ ,  $T_r$  is the reduced temperature, and  $T_{br}$  is the reduced boiling point.

The models presented by Equations 12 to 15 are based on Equation 1. In this paper, some well-known analytical models that do not require specific adjustable coefficients were considered for each crude oil or its cuts. These models are based on the knowledge of some properties of the liquid–vapor equilibrium such as boiling point ( $T_b$ ), pseudocritical temperature ( $T_c$ ) and pressure ( $P_c$ ). In Equations 12 to 15 the molar volume and the gas constant must be informed in  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , respectively.

The simplest rule to calculate  $\Delta h_{vap}^{nbp}$  is the Trouton's rule, which assumes  $\Delta_{vap}S$  at  $T_b$  (K) is roughly 10.5 times the gas constant. The Trouton's rule is included in Equation 12.

$$\frac{\delta}{Pa^{1/2}} = \left( \frac{87.5 T_b We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (12)$$

where  $\Delta_{vap}h = 87.5 T_b \cdot We$ .

Levine (2009) points out that Trouton's rule fails for highly polar compounds and for liquids boiling below 150 K or above 1000 K. The author proposes the accuracy of Trouton's rule can be improved substantially by taking the entropy of vaporization as a function of  $T_b$  (K). This modification is introduced in Equation 13.

$$\frac{\delta}{Pa^{1/2}} = \left( \frac{RT_b(4.5 + \ln T_b) \cdot We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (13)$$

where  $\Delta_{vap}h = RT_b(4.5 + \ln T_b) \cdot We$

One of the most used models to predict  $\Delta h_{vap}^{nbp}$  was proposed by Riedel (apud Riazi, 2005). Their proposal is included in Equation 14.

$$\frac{\delta}{Pa^{1/2}} = \left( \frac{1.093 \cdot RT_c T_{br} [(\ln P_c - 1.013)/(0.93 - T_{br})] \cdot We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (14)$$

where  $\Delta_{vap}h = 1.093RT_cT_{br}[(\ln P_c - 1.013)/(0.93 - T_{br})] \cdot We$ , and  $P_c$  must be given in bar.

Chen (1965) also developed a correlation for calculating  $\Delta h_{vap}^{nbp}$  in terms of  $P_c$  (bar) and  $T_c$  (K). Chen's correlation is found in Equation 15.

$$\frac{\delta}{Pa^{1/2}} = \left( \frac{RT_cT_{br}[(3.978 T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c)/(1.07 - T_{br})] \cdot We - RT}{v_m} \right)^{1/2} \quad (15)$$

where  $\Delta_{vap}h = RT_cT_{br}[(3.978 T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln P_c)/(1.07 - T_{br})] \cdot We$ .

Riazi (2005) has estimated the enthalpy of vaporization for oil fractions using the Rediel's and Chen's models. The results showed deviations around 3% when compared with values obtained experimentally for light and intermediate cuts.

## 2 - MATERIALS AND METHODS

### 2.1 - Oil samples

Data of six Brazilian oil samples (A to F) from different sources were provided by Petrobras Research Center (CENPES). Table 1 presents the reported specific gravity ( $S_{60/60^{\circ}F}$ ), API gravity, volume fractions at *OP* condition and SARA composition (percentage by weight of saturates, S, aromatics, A, resins R, and asphaltenes, As). The information about SARA composition of sample E was not available. Sample F was adopted by CENPES as a reference when Equation 5 was applied.

From the experimental  $S_{60/60^{\circ}F}$  found in Table 1, density  $d_{20/4^{\circ}C}$  of crude oils was calculated according to Equation 16 (Riazi, 2005). The  $d_{20/4^{\circ}C}$  values related to oils and oil cuts were used to performer Equations 8 and 9 as  $d_{293}$ .

$$d_{20/4^{\circ}C} = (S_{60/60^{\circ}F} - 0.01044)/0.9915 \quad (16)$$

Table 1 - Specific gravity, API gravity, volume fractions at *OP* and SARA composition of oil samples A to F.

Oil	$S_{60/60^{\circ}F}$	$^{\circ}API$	$\varphi_{oil}$	$\varphi_{C7}$	$\varphi_{ref}$	% S	% A	% R	% As
A	0.8334	38.2	0.50	0.45	0.05	78.2	21.6	0.2	< 0.5
B	0.7989	45.6	0.84	0.08	0.08	82.8	12.1	4.5	< 0.5
C	0.8320	38.5	0.61	0.33	0.06	82.0	17.8	0.2	< 0.5
D	0.8847	28.3	0.42	0.58	-	51.5	21.7	25.9	0.9
E	0.9744	13.5	0.46	0.54	-	-	-	-	-
F	1.0151	13.0	0.74	0.26	-	36.8	30.0	27.0	6.2

## 2.2 - Crude oil properties from the simulated distillation curve

Simulated distillation (SD) curves of five crude oils (A to E) were provided by the Petrobras Research Center (CENPES). The SD data were available in the range from 0 to 95% with intervals of 5% in vaporized mass. For the oils A and B there are SD data up to 95% of the vaporized mass. For oils C and D they go up to 90% and for oil E 85%. These different percentages are due to the increase of nonvolatile heavy compounds in the samples from A to E. SD curves represent boiling points of compounds in a crude oil mixture at atmospheric pressure.

The SD curves were splitted in intervals with central points of 5 to 95% of vaporized mass. Each interval was defined in this paper as a crude oil cut. For instance, the first experimental boiling point reported relates to the first 5% of vaporized mass, this value is considered as an average boiling point of the oil cut from 2.5 to 7.5 % of vaporized mass. This procedure allows splitting the oil in 19 cuts from 2.5 to 97.5% of vaporized mass having the SD data as average boiling point.

To cover the entire SD curve, two more intervals were defined in the range of 0 to 2.5% and 97.5 to 100% of vaporized mass with centers in 1.25% and 98.75%, respectively. To perform the interpolation and extrapolation data from SD curves at the central point of 1.25% and for fractions not recovered in simulated distillation, a fifth degree polynomial equation was used to relate the experimental temperatures with the vaporized mass.

Oil E had the lowest maximum recovered mass, and then extrapolation for this oil was highly sensitive to the polynomial degree employed. In this case, a third degree polynomial

was used. The decision to use a cubic polynomial for this oil was due to the fact that polynomials degrees 4 and 5 showed an extrapolated value for 98.75% highly inconsistent with the trend showed by the other four oils studied, including even negative slopes in the SD curve. The cubic equation extrapolation behaved in accordance with the trends experimentally observed for the other oils.

From this procedure, the crude oils were treated as multicomponent mixtures composed by 21 oil cuts whose properties are represented by those of the corresponding oil cuts. Using the equations presented by Riazi (2005) to calculate the boiling point of multicomponent mixtures of oil fluids, this property was calculated for each oil according to Equations 17 to 19.

$$T_b = MeABP = \frac{MABP + CABP}{2} \quad (17)$$

$$MABP = \sum_{i=1}^n x_{i,m} T_{b_i} \quad (18)$$

$$CABP = \left( \frac{1}{1.8} \right) \left[ \sum_{i=1}^n x_{i,v} (1.8 T_{b_i} - 459.67)^{1/3} \right]^3 + 255.37 \quad (19)$$

where *MeABP*, *MABP* and *CABP* are, respectively, the abbreviations for Mean Average Boiling Point, Molal Average Boiling Point and Cubic Average Boiling Point. The subscripts *m* and *v* are related to molar and volume fractions, respectively.

From the boiling point, the other input parameters required by the models are calculated according to Equations 20 to 22 (Riazi, 2005).

$$M = 42.965 \exp(2.097 \cdot 10^{-4} \cdot T_b - 7.78712 \cdot S + 2.08476 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot S) T_b^{1.26007} S^{4.98308} \quad (20)$$

$$P_c = 6.9575 \exp(-1.35 \cdot 10^{-2} \cdot T_b - 0.3129 \cdot S + 9.714 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot S) T_b^{0.6791} S^{-0.6807} \quad (21)$$

$$T_c = 35.9413 \exp(-6.9 \cdot 10^{-4} \cdot T_b - 1.4442 \cdot S + 4.91 \cdot 10^{-4} \cdot T_b \cdot S) T_b^{0.7293} S^{1.2771} \quad (22)$$

where  $M$  is the molar mass,  $S$  is the density  $S_{60/60}^{\circ F}$ ,  $P_c$  is the critical pressure in bar and  $T_c$  is the critical temperature in Kelvin. In Appendix A it is possible to find the correlations for  $M$ ,  $T_c$  and  $P_c$  proposed by Lee-Kesler and Winn.

Riazi (2005) points out that Equations 20 to 22 have optimal yield when they are applied to hydrocarbons having molar mass within the range of 70 - 700 g/mol, which is nearly equivalent to boiling point range of 300 - 850 K. Assuming constant Watson characterization factor ( $K_w$ , Eq. 23) throughout the distillation curve, densities were calculated for all oil cut.

$$K_w = (1.8 T_b)^{1/3} / S \quad (23)$$

### 2.3 - Calculation Strategy

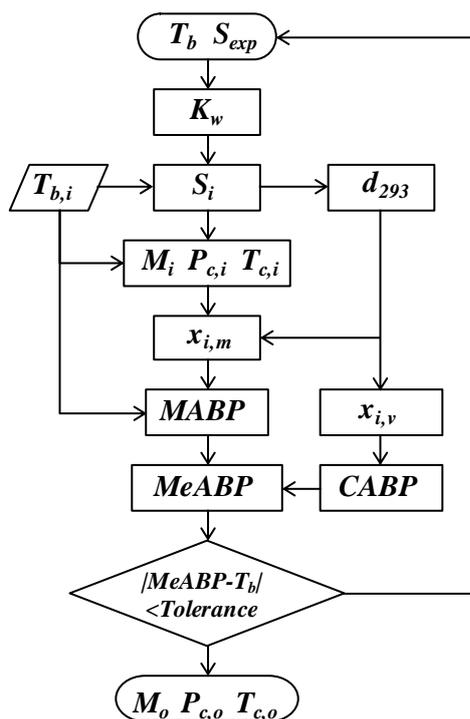
Some distillation tests may include measuring the density versus the volume or mass of the distillate, but often this is not available. This information is necessary to estimate mean-average boiling point (*MeABP*) and some properties of oil cuts such as molar mass and the pseudocritical properties. However, assuming the Watson characterization factor constant throughout the entire boiling range, which is equivalent to consider  $K_w$  equal for all oil cuts of the same oil and equal to the  $K_w$  of the oil itself, the density for oil cuts can be estimated from Equation 23. Therefore,  $K_w$  is used to calculate the density of cuts given its boiling point.

This procedure might lead to badly predicted densities for the cuts. However, Chang (2012) reported that relevant deviations in density data by assuming constant Watson factor could be observed only for the light and heavy ends of the distillation curves. For this reason, this useful assumption might implicitly lead to overestimated aromatic content to light cuts, and then to overestimated solubility parameter of these cuts, and to underestimated aromatic content of heavy cuts, and then to underestimated solubility parameter of the heavy cuts. The solubility parameter of intermediate cuts should not be greatly impacted by this simplification.

Firstly, it is necessary to obtain an initial estimate for the average boiling point of crude oils. Thus, since the experimental  $S_{60/60}^{\circ F}$  is available,  $K_w$  can be calculated. This allows calculating the molar mass and the pseudocritical properties for each cut from Equations 20 to

22. Thereafter, one can calculate the molar fraction and then  $MABP$  and  $CABP$  (Eqs. 18 and 19). This is done iteratively until the convergence criterion ( $MeABP \approx T_b$ ) is met and then the molar mass and the critical properties of the crude oil are calculated. Figure 1 presents the flowchart of the calculation procedure described above.

Figure 1 - Flowchart of the calculation procedure. The subscript  $o$  and  $i$  are related to the oil and its cuts, respectively.



#### 2.4 - Oil refractive index

The experimental refractive index of crude oils (RI) was measured with an automatic refractometer (Rudolph Research Analytical model J357). The measurement is based on detection of the critical angle of a light emitting diode at which there is no refracted light. It is not necessary to transmit light through the sample, decreasing the requirement for sample transparency. The temperature of the refractometer was controlled to  $\pm 0.01$  K. The accuracy of the measurement is  $\pm 0.00004$  for RI values from 1.29 to 1.70.

## 2.5 - Modeling of solubility parameter for oils

The solubility parameters of five crude oils (A to E) were calculated from Equations 4 and 5, for the pseudo-experimental method called M1; Equations 6 to 10 stand for models M2 to M6 and Equations 12 to 15, for models M7 to M10. CENPES reported that oils A, B and C do not have enough asphaltene content to be detectable by light scattering. Therefore, it was necessary the addition of a reference oil (oil F) and the application of the strategy related to Equation 5 to use the method M1. The experimental *FROP* data provided by CENPES was carried out at 298.15 K. It potentially does not affect the validity of comparison to the other nine models which provided  $\delta_{oil}$  at 293.15 K, since the typical variation of solubility parameter calculated through the correlations for enthalpy of vaporization available in DIPPR is  $0.15 \pm 0.05 \text{ MPa}^{1/2}$  for a temperature difference of 5 K. Table 2 lists the tested models presented in section 3 with the respective equations in section 1.1, as well as their respective input data.

Table 2 - Method M1 and Models (M2-M10) to predict solubility parameters of crude oils A to E.

Model/Method	Equation	Input data*
M1	4 or 5	$\varphi_{oil}, \varphi_{floculant}$ at <i>FROP</i>
M2	6	<i>RI</i>
M3	7	$d_{293}$
M4	8	<i>API, T</i>
M5	9	$T_b, M, d_{293}$
M6	10	<i>M</i>
M7	12	$T, T_b, T_c, v_m$
M8	13	$T, T_b, T_c, v_m$
M9	14	$T, T_b, T_c, P_c, v_m$
M10	15	$T, T_b, T_c, P_c, v_m$

\* $[T_c, P_c, M] = [T_c, P_c, M](T_b, S), v_m = v_m(M, d_{293}),$

Thus, M1 was calculated from experimental volumetric compatibility limit between crude oils A to E and n-heptane (see Table 1), M2 was obtained from experimental refractive

index data, M3 was calculated from the experimental density  $S_{60/60^{\circ}F}$ , M4 estimates the solubility parameter from the experimental  $^{\circ}\text{API}$ . The other methods (M5 to M10) use correlations, for instance, to estimate molar mass and the critical temperature and pressure from experimental  $S_{60/60^{\circ}F}$  and boiling points which are obtained from the simulated distillation data (an experimental chromatographic method). The experimental compatibility limit between crude oils A to E and n-heptane, API gravity, and  $S_{60/60^{\circ}F}$  data were supplied by CENPES.

## ***2.6 - Oil Compatibility tests***

The compatibility between two oils was checked by adding the oils A, B, and C (for which it is not possible to identify asphaltene flocs in excess of n-heptane) to oils D or E (for which it is possible to identify asphaltene flocs in excess of n-heptane) at intervals of 10% wt, under constant stirring. When the mass fraction of the oils A, B or C was equivalent to 0.9, the addition increment was reduced to 2% wt. After each addition, aliquots were observed under an optical microscope. The procedure was repeated until the asphaltene flocs were observed or until the mass fraction of the oils A, B or C reached 0.98. All compatibility tests were performed at 298.15 K and 1 atm. The absence of asphaltene flocs was adopted as a criterion to consider a binary mixture of oils as stable, while their presence indicates an unstable mixture.

## **3 - RESULTS AND DISCUSSION**

### ***3.1 - Experimental oil compatibility tests***

From the procedure described in the Section 2.6, all binary mixtures of crude oils A to E were classified as stable, i.e., no asphaltene flocs were identified by optical microscope in any mixtures at any proportion.

### 3.2 - Solubility parameter of crude oils

Table 3 shows the experimental refractive index, boiling points (from the SD curves according to Eq. 17), Watson factor (Eq. 23) and predicted  $M$ ,  $T_c$  and  $P_c$  for crude oils (Eqs. 20 to 22) used to predict solubility parameter of oils A to E found in Table 4. In order to calculate the solubility parameter by pseudo-experimental method M1, the volume fractions of crude oils and n-heptane at  $OP$  found in Table 1;  $\delta_{n\text{-heptane}} = 15.2 \text{ MPa}^{1/2}$  was calculated from experimental  $\Delta_{vap}h$  reported by Vladimír et al. (1979) and  $\delta_{floc} = 16.8 \text{ MPa}^{1/2}$  (Santos et al. 2017) were used. The result related to M6 was converted to  $\text{MPa}^{1/2}$  through the conversion factor  $2.0455 \text{ cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3} = 1 \text{ MPa}^{1/2}$ . The maximum difference values ( $\Delta$ ) of predicted solubility parameter for each oil are presented in the last column of Table 4.

Table 3 - Refractive index, molar mass, boiling point, pseudocritical properties and Watson factor of oils A to E calculated from Equations 16 to 22.

Oil	$n^a$	$K_w$	$T_b$ (K)	$M$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
A	1.47254	11.77	524.6	195.5	694.9	19.8
B	1.45533	11.69	452.5	144.6	631.5	24.6
C	1.47036	11.79	524.0	195.1	694.1	19.7
D	1.49802	11.56	594.1	251.9	755.7	17.9
E	1.53925	10.99	681.4	327.5	830.7	19.6

<sup>a</sup> Standard uncertainty,  $u(n)$ ,  $\pm 0.00004$ .

Table 4 - Solubility parameters of crude oils in  $\text{MPa}^{1/2}$  at 293.15 K from method M1 and models M2 to M10, and the difference between the maximum and the minimum  $\delta_{oil}$  predicted for each oil ( $\Delta$ ).

Oil	M1 <sup>a,b</sup>	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	$\Delta$
A	18.0	17.5	17.3	17.5	16.9	16.6	16.0	16.1	16.5	16.3	2.0
B	16.7	17.0	16.8	16.9	16.5	16.0	16.2	16.2	16.2	16.1	1.0
C	17.4	17.4	17.3	17.4	16.9	16.6	16.0	16.1	16.5	16.3	1.4
D	19.0	18.2	18.0	18.4	17.4	17.1	16.0	16.3	17.4	16.9	3.0
E	18.7	19.2	19.2	20.1	18.4	17.6	16.4	16.8	20.1	18.8	3.7

<sup>a</sup> Measured at 298.15 K.

<sup>b</sup> Maximum standard combined uncertainty for method M1:  $U_C(\delta_{oil}) = \pm 0.2 \text{ MPa}^{1/2}$  (Santos et al. 2017).

According to Table 4, all tested models could provide results in accordance with typical solubility parameters already reported for crude oils (Browarzik et al. 1999; Mutelet et

al. 2002; Ramos et al. 2013; Santos et al. 2017; Verdier and Andersen 2005), making it difficult to assess the quality of the results found in Table 4. However, although all predicted  $\delta_{oil}$  found in Table 4 fall within a functional range, the magnitude of the  $\Delta$  values are significant when considering that at the asphaltene stability limit variations smaller than  $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$  can generate highly heterogeneous mixtures (Gawrys, et al. 2006). To overcome this, we propose that from the work recently published by Santos et al. (2017) the results found in Table 4 can be evaluated both quantitatively and qualitatively. The authors reported that Brazilian crude oils (oils D and E were included in their study) have critical flocculation parameter ( $\delta_{floc}$ ) equal to  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ , i.e., it was reported that Brazilian asphaltenes tend to flocculate when  $\delta_M \leq \delta_{floc}$ . Thus, from the results of compatibility tests (Section 3.1) and the reported  $\delta_{floc}$  for crude oils D and E, it is possible to evaluate the differences and to infer the quality of modeling results.

Method M1 also assumes that oils, or oil mixtures, with solubility parameters lower than the flocculation parameter are more susceptible to present flocculated asphaltene. Thus, applying Equation 4 taking into account  $\delta_{floc} = 16.8 \text{ MPa}^{1/2}$  to calculate the solubility parameter of the binary mixtures of oils from the data found in Table 4, and comparing the results with the flocculation parameter for oils D and E, M5 to M10 may predict unstable binary mixtures depending on the ratio between the crude oils. It means that the performances of these six last models contradict the experimental results observed at least in one of the oil compatibility tests. Nevertheless, M1 to M4 properly predict the experimental observations, pointing out that these models can provide better results related to asphaltene stability. A complementary analysis can be performed from Table 5 which shows the predicted compatibility limit of binary mixtures between oil D ( $x_{w,asphaltene} = 0.009$ ) and oils A, B and C (undetectable asphaltene).

Table 5 - Predicted minimum volume fraction of oil D to ensure the asphaltene stability in binary mixtures with oils A, B and C.

Oil	$\varphi_{oilD}$									
	M1 <sup>a</sup>	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
A	Fc	Fc	Fc	Fc	Fc	0.4	Nc	Nc	0.33	0.83
B	Fc	Fc	Fc	Fc	0.33	0.73	Nc	Nc	0.50	0.87
C	Fc	Fc	Fc	Fc	Fc	0.4	Nc	Nc	0.33	0.83

Fc = fully compatible, Nc = non compatible.

In addition to Tables 4 and 5, some considerations related to modeling results are noteworthy. Method M1 correctly predicts the results for B + D mixture taking into account the  $U_C(\delta_{oil})$  found in Table 4. The smallest root-mean-square deviation (RMSD) for predicted solubility parameter taking M1 as the reference was for model M2 ( $0.50 \text{ MPa}^{1/2}$ ), followed by model M3 ( $0.59 \text{ MPa}^{1/2}$ ) and by model M4 ( $0.72 \text{ MPa}^{1/2}$ ), with model M7 leading to higher deviations ( $2.02 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Regarding the oils, the smallest RMSD was for oil B ( $0.44 \text{ MPa}^{1/2}$ ) and the highest was found for oil D ( $1.87 \text{ MPa}^{1/2}$ ), being that RMSD value tends to increase with increasing boiling points.

In short, from the previous study reported by Santos et al. (2017), which experimentally demonstrated the validity of the use of a critical solubility parameter related to the limit of asphaltene stability in Brazilian oils (asphaltene is strongly susceptible to flocculation when  $\delta_{oil} < 16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ ), as well as from the results of the experimental compatibility tests found in Section 3.1, it is possible to state that models M2 to M4 have better performances than models M5 to M10.

Since the results of models M5 to M10 could be strongly related to the calculated values for the molar mass and the critical properties, and since these data were not experimentally measured in this study, we have tested other approaches to estimate these properties. Appendix A presents the predicted compatibility limit of binary mixtures (A, B or C) + D from models M5, M6, M9 and M10 using both the Lee-Kesler and Winn correlations for molar mass, critical temperature and pressure, instead of Equations 20 to 22 (Riazi-Daubert correlations). There can be observed that Riazi-Daubert correlations yielded results more compatible with experimental compatibility tests for M5, M9 and M10. On the other hand, M6 presented a slightly better compatibility prediction due to the inclusion of both Lee-Kesler and Winn correlations for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $M$ . Models M7 and M8 did not yield good results in either scenario.

In Section 3.3 models M2 to M10 are applied to oil cuts generated from the simulated distillation curves. Thus, a more accurate analysis about their performances can be done.

### 3.3 - Solubility parameter of crude oil cuts

In this step, models M2 to M10 were used in accordance with procedures described in the Sections 2.2 and 2.3 to predict solubility parameter of oil cuts. The following expression was used to calculate Huang's factor for oil cuts from model M2:

$$I_i = I_{oil} \left( \frac{I_i^*}{I_{oil}^*} \right) \quad (24)$$

where  $I_i$  is the Huang's factor of the oil cut and  $I_{oil}$  is the experimental one for the crude oil. The term between parentheses is the ratio of the Huang's factor of the oil cut and the crude oil, both calculated according to the proposed by Riazi (2005) as follow:

$$I = -1.2419 \cdot 10^{-2} \left[ \exp \left( 7.272 \cdot 10^{-4} M + 3.3223 S - 8.867 \cdot 10^{-4} MS \right) \right] M^{0.006438} S^{-1.6117} \quad (25)$$

Therefore, Equation 24 ensures the internal coherence related to model M2 in predicting  $I_i$  equal to the  $I_{oil}$  itself when  $S_i$  and  $M_i$  are equal to  $S_{oil}$  and  $M_{oil}$ , respectively

In general, the expected result for cuts would be the asymptotic increase of solubility parameter at 293.15 K ( $\delta_{oil,i}$ ) with increasing boiling point ( $T_{b,i}$ ), as already discussed.

Figures 2 and 3 show the predicted  $\delta_{oil,i}$  as a function of boiling points obtained for oil cuts belonging to oils B and E. The results related to oils B and E are representative for the others ones, since each specific cut of oils B and E represents the lowest and highest value of the predicted solubility parameter for almost all cuts, respectively. Thereby, the range of results related to oils A, C and D for each specific cut considering all models fall at intermediate values between oils B and E for the same cut. In addition, in Supplementary material are found the solubility parameters related to cuts belonging to oils A, C and D from M2 to M10 *versus* their respective boiling points.

As the range of boiling points reported by the distillation curves of oils A, C, D and E exceed the "validity" range of application of the equations used to predict the molar masses as well as the critical temperatures and critical pressures (Eq. 20-22) ( $M \approx 70 - 700$  g/mol and  $T_b \approx 300 - 850$  K), the discussions concerning Figures 2 and 3 are mainly performed on results

within this validity range, i.e., which fall in the left side of the dashed lines. However, the trends presented for extrapolation are important and they will also be discussed.

Figure 2 - Predicted  $\delta_{oil,i}$  for cuts belonging to oil B from M2 to M10 vs. their respective boiling points. Dashed line is the recommend limit for Eqs. 20 to 22.

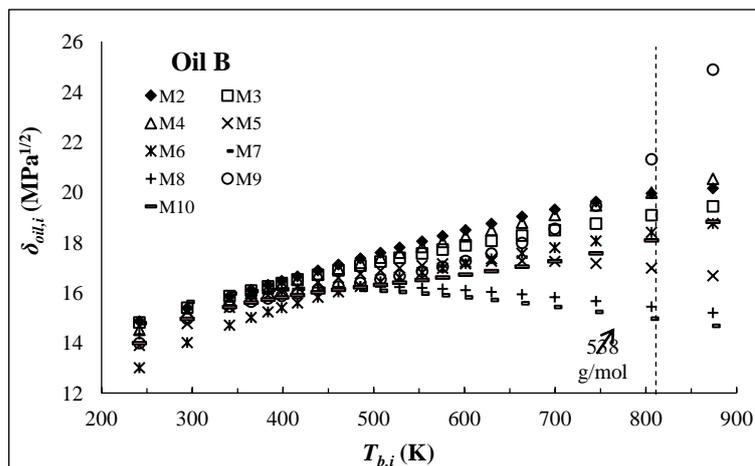


Figure 3 - Predicted  $\delta_{oil,i}$  for cuts belonging to oil E from M2 to M10 vs. their respective boiling points. Dashed line is the recommend limit for Eqs. 20 to 22.

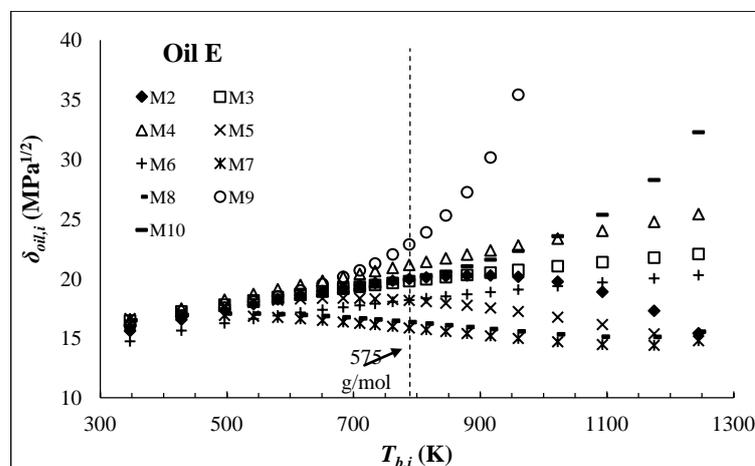


Table 6 shows the boiling point ranges provided by SD curves and the respective ranges of calculated  $T_{c,i}$ ,  $P_{c,i}$  and  $M_i$  related to oils A to E.

Table 6 - Range of  $T_{b,i}$ ,  $T_{c,i}$ ,  $P_{c,i}$  and  $M_i$  to the 21 cuts for cuts belonging to oils A to E.

Oil	$T_{b,i}$ (K)	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (bar)	$M_i$ (g/mol)
A	261 - 1083	428 - 1139	47 - 9	53 - 1367
B	242 - 874	405 - 994	51 - 11	47 - 677
C	265 - 1040	434 - 1178	46 - 9	55 - 1655
D	278 - 1142	453 - 1186	45 - 11	60 - 1636
E	347 - 1245	543 - 1276	38 - 17	86 - 2185

According to Figures 2 and 3, the predicted  $\delta_{oil,i}$  showed the expected behavior considering all tested models at least for the light and intermediate cuts with the  $T_{b,i}$  up to 460 K, i.e., the  $\delta_{oil,i}$  increases monotonically with increasing the boiling point. Moreover, for all oil cuts up to  $T_{b,i} = 460$  K the differences between the highest and the lowest predicted  $\delta_{oil,i}$  (taking into account M2 - M10) are in the range 0.80 to 1.91 MPa<sup>1/2</sup>.

However, different trends are found for cuts with  $T_{b,i}$  between 460 and 850 K. It means that even within the specific range of use of the equations for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $M$ , the predicted  $\delta_{oil,i}$  strongly depends on the choice of the solubility parameter model. The molar masses related to the upper limit of the boiling point range are also showed in Figures 2 and 3. The maximum differences between the highest and the lowest predicted  $\delta_{oil,i}$  (taking into account M2 - M10) up to the dashed lines are 7.4, 7.5, 8.3, 8.5 and 9.8 MPa<sup>1/2</sup> for oils A to E, respectively. For extrapolated results this difference reached 17.6 MPa<sup>1/2</sup>. Additionally, M3, M4 and M6 preserve the asymptotic ascending trend between  $\delta_{oil,i}$  and  $T_{b,i}$ , even far away from the upper limit delimited by the dashed line. This result is especially important for cuts belonging to oil E, which have the highest  $M_i$  and  $T_{b,i}$ . On the other hand, M2, M5, M7 and M8 exhibit maximum and/or minimum points on the curve  $\delta_{oil,i}$  vs.  $T_{b,i}$ . Nonetheless, it should be noted that M2 “fails” only on the right side of the dashed line, i.e., to obtain extrapolated results outside the optimum limit of Equation 20 (predicted molar mass).

Although M9 and M10 have yielded good results for cuts, these models do not preserve the expected asymptotic behavior of the curves observed for the hydrocarbons, as they predict an exponential-like trend. Therefore, they may provide inconsistent or even nonphysical results for heavier cuts, much higher than the maximum values expected for any oil fraction. Appendix A shows that predicted  $\delta_{oil,i}$  from Riazi-Daubert correlations for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $M$  yield more coherent slopes ( $\delta_{oil,i}$  vs.  $T_{b,i}$ ) than from both Lee-Kesler and Winn correlations.

In addition to Figures 2 and 3, Figure 4 presents plots of the mass enthalpy of vaporization ( $\Delta_{vap}h/M$ ) vs.  $M$  for cuts belonging to oil B and for pure n-alkanes, iso-alkanes

and aromatic compounds. The pure compounds as well as the values of enthalpy of vaporization and molar mass of them can be found in the Supplementary material. The main purpose of these plots is to compare the properties of pure hydrocarbons with the heavier cuts of oil B since only the heaviest cut of oil B falls on the right side of the dashed line in Figure 2.

Molar enthalpy increases with an increase in molar mass, in the limit, each additional carbon unit contributes with a fixed increment to this property and the limit should be linear with carbon number. However, since molar mass is also linear with carbon number, it follows that mass-based properties should exhibit a finite value for large carbon numbers. Therefore, in the limit, the addition of more carbon units to the chain should have no effect on the mass enthalpy of vaporization. For this to occur, effects of any functional groups or radicals present must become negligible for large carbon number (Marano and Holder, 1997). Data in Figure 4 are given at 293.15 K for oil B and at 298.15 K for pure compounds. It is important to note that for models M2 to M6, Equation 1 and Equations 6 to 10 were used together by rearranging them in order to explicit the enthalpy of vaporization.

In fact, as expected, the extrapolations of mass enthalpy of vaporization of pure compounds are consistent with the asymptotic behavior whose slope depends on the hydrocarbon class. Thus, the models are expected to yield the asymptotic behavior correlation both qualitatively and quantitatively since all of them were developed from pure hydrocarbon data. As results, models M3, M4, M6, M7 and M8 reasonably predict the asymptotic behavior of the ratio  $\Delta_{vap}h/M$ . However, the slopes of the curves presented by M7 and M8 are not compatible with those presented by the pure compounds; apparently M7 and M8 as well as M6 yielded underestimated values. This may also explain why models M6 to M8 fail to predict oil-to-oil compatibility (see Table 5).

The extrapolations of mass enthalpy of vaporization far away of the recommend limit for Eqs. 20 to 22 are found in Figure 5. This analysis is important since M2, M5 and M6 receive as input data molar mass.

Figure 4 - (I) Molar mass vs.  $\Delta_{vap}h/M$  for pure compounds and the cuts of oil B from M2 to M6. (II) Molar mass vs.  $\Delta_{vap}h/M$  for pure compounds and for the cuts of oil B from M7 to M10.

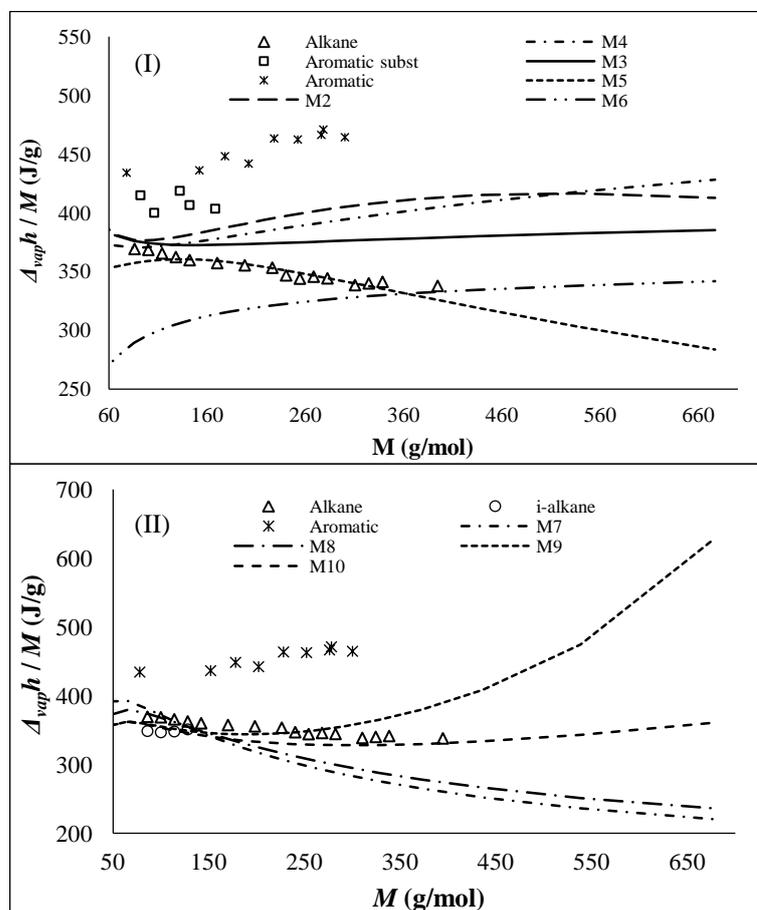
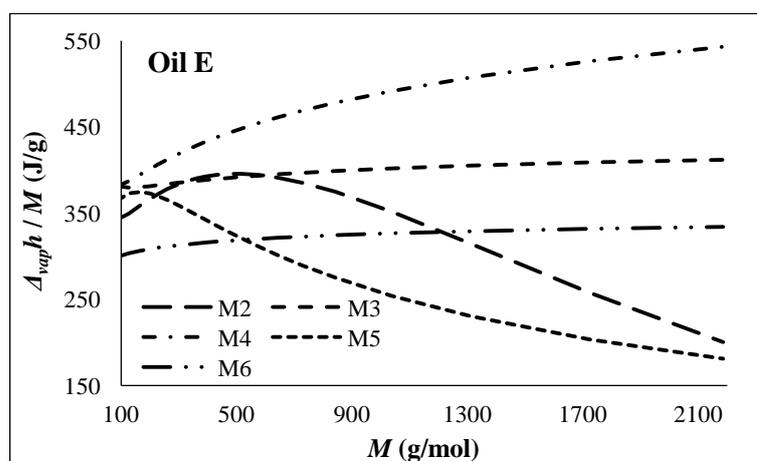


Figure 5 - Molar mass vs.  $\Delta_{vap}h/M$  for cuts belonging to oil E from models M2 to M6.



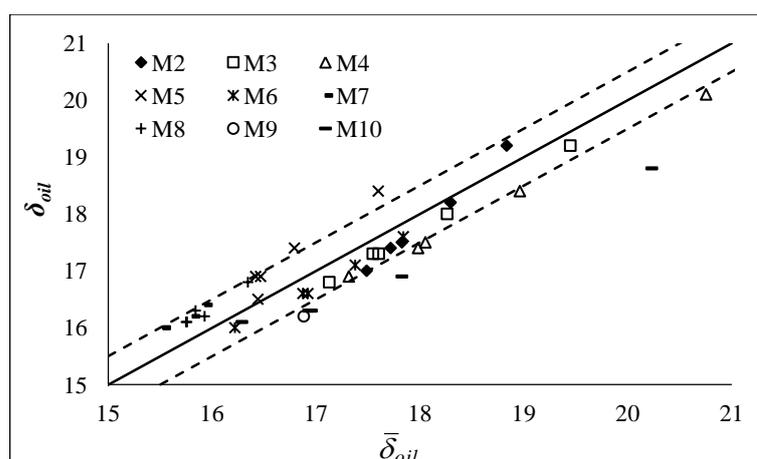
As one can see, although M2 does not present a maximum point for solubility parameter up to 850 K (upper limit for  $T_c$ ,  $P_c$ , and  $M$  correlations) in Figures 2 and 3, it

presents a maximum close to  $T_{b,i} \approx 500$  K for the mass enthalpy of vaporization (Figs. 4.I and 5). In addition, only M3, M4 and M6 provide coherent extrapolations for high boiling points (Fig. 5).

In short, from Figures 2 to 5, these results show that models M3 and M4 can be used to predict  $\delta_{oil}$  of oil cuts with no inconsistency, and then these are the models with the best performance up to this point. Besides, the results also show that, although inconsistent for heavy cuts, the predicted  $\delta_{oil,i}$  presented in this section for cuts with  $T_{b,i}$  up to 460 K from data supplied only by the SD curve and density at 293.15 K, as well as simple correlations well known for oil industries are consistent, and that the prediction of solubility parameter of cuts greatly depends on the prediction of enthalpy of vaporization.

Finally, the basic hypothesis of volume additivity of solubility parameters was also evaluated. For this purpose, the predicted  $\delta_{oil}$  from bulk properties (Table 4) were compared with the sum of the  $\delta_{oil,i}$  of 21 oil cuts weighted by their respective volume fractions ( $\bar{\delta}_{oil}$ , Eq. 2). Figure 6 shows the plot  $\bar{\delta}_{oil}$  vs.  $\delta_{oil}$  taking into account models M2 to M10 and oils A to E. The dashed lines in Figure 6 delimit the range of  $\pm 0.5$  MPa<sup>1/2</sup> related to the deviation between  $\bar{\delta}_{oil}$  and  $\delta_{oil}$ , which we assumed that it is the acceptable range based on some studies available in the literature (Gawrys et al. 2006; Santos et al. 2017).

Figure 6 - Predicted  $\delta_{oil}$  from bulk properties vs.  $\bar{\delta}_{oil}$  from M2 to M10 taking into account oils A to E.



From Figure 6 several statements can be made: (i) the numerical coherence related to the hypothesis of volume additivity may be considered acceptable for these oils in general. The highest and smallest deviations  $\bar{\delta}_{oil}$  related to the difference between  $\bar{\delta}_{oil}$  and  $\delta_{oil}$  are found

for M10 ( $1.4 \text{ MPa}^{1/2}$  for oil E) and M5 ( $0.06 \text{ MPa}^{1/2}$  for oil B), respectively. (ii) It was not possible to calculate the solubility parameter of oils A, C, D and E from Equation 2 with M9 (Eq. 14) because for the heavier cuts of these oils  $\ln P_c > 1.013$  and  $T_{br} > 0.93$ . Under this condition the model M9 predicts non-physical solubility parameters. In addition, although the Riedel's model is often recommended, it was the only one from which the difference between  $\bar{\delta}_{oil}$  and  $\delta_{oil}$  exceeded  $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ . (iii) There is strong evidence that the consideration of constant Watson factor does not significantly influence the results since bulk oil M3 and M4 calculations do not apply any data from this simplification, and even then the deviations between  $\bar{\delta}_{oil}$  and  $\delta_{oil}$  presented by M3 and M4 are similar to the other models which are, directly or indirectly, influenced by this assumption.

#### 4 - CONCLUSIONS

From the experimental crude oil compatibility data and the recently published results related to asphaltene stability and the experimental method M1, it was possible to verify that two semi-quantitative models (here called M3 and M4) yielded better performances for both predicted solubility parameter and enthalpy of vaporization of crude oils. The straightforward methods recommend in the literature for enthalpy of vaporization did not predict well the expected asymptotic behavior of mass enthalpy of vaporization as a function of molar mass, being preferable to be used the aforementioned model M3 and M4. Moreover, the use of the straightforward methods predicted instability of stable Brazilian oils.

Furthermore, discarding M9, for the oils A to E all tested models presented mathematical coherence with the premise that the solubility parameter is a volume-additive property. These models also presented similar trends in the prediction of solubility parameter of oil cuts with boiling points up to 460 K. Above this boiling point, the modeling results become very sensitive to the model choice. We also showed that it is not possible to perceive the intrinsic performance of the evaluated models only based on the solubility parameter of oils. Instead, the models should also be evaluated in terms of the coherence between the solubility parameter and the boiling points of cuts. In short, model M3 (Correra et al., 2005) and M4 (Vargas and Chapman, 2010) were considered the best models in this study.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Brazilian Agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and also to PETROBRAS for financial support and samples supply.

**APPENDIX A.** Solubility parameter of crude oils and oil cuts from Lee-Kesler and Winn correlations

Table A1 shows the predicted compatibility limit of binary mixtures between oil D and oils A, B, and C from models M5, M6, M9 and M10 using both Lee-Kesler and Winn correlations (apud Riazi, 2005) for molar mass, critical temperature and critical pressure (Eqs. A1 to A6).

$$M_{LK} = -12272.6 + 9486.4 S + (8.3741 - 5.9917 S) T_b + (1 - 0.77084 S - 0.02058 S^2)(0.7465 - 222.466/T_b) \cdot 10^7/T_b + (1 - 0.80882 S + 0.02226 S^2)(0.3228 - 17.335/T_b) \cdot 10^{12}/T_b^3 \quad (A1)$$

$$\ln P_{c,LK} = 5.689 - 0.0566/S - (0.43639 + 4.1216/S + 0.21343/S^2) \cdot 10^{-3} T_b + (0.47579 + 1.182/S + 0.15302/S^2) \cdot 10^{-6} T_b^2 - (2.4505 + 9.9099/S^2) \cdot 10^{-10} T_b^3 \quad (A2)$$

$$T_{c,LK} = 189.8 + 450.6 S + (0.4244 + 0.1174 S) T_b + (0.1441 - 1.0069 S) \cdot 10^5/T_b \quad (A3)$$

$$M_W = 2.70579 \cdot 10^{-5} T_b^{2.4966} S^{-1.174} \quad (A4)$$

$$P_{c,W} = 6.148341 \cdot 10^7 T_b^{-2.3177} S^{2.4853} \quad (A5)$$

$$\ln T_{c,W} = -0.58779 + 4.2009 T_b^{0,08615} S^{0,04614} \quad (\text{A6})$$

where the subscripts *LK* and *W* are related to Lee-Kesler and Winn, respectively.

Table A1 - Predicted volume fraction of oil D to ensure the asphaltene stability in binary mixtures with oils A, B and C.

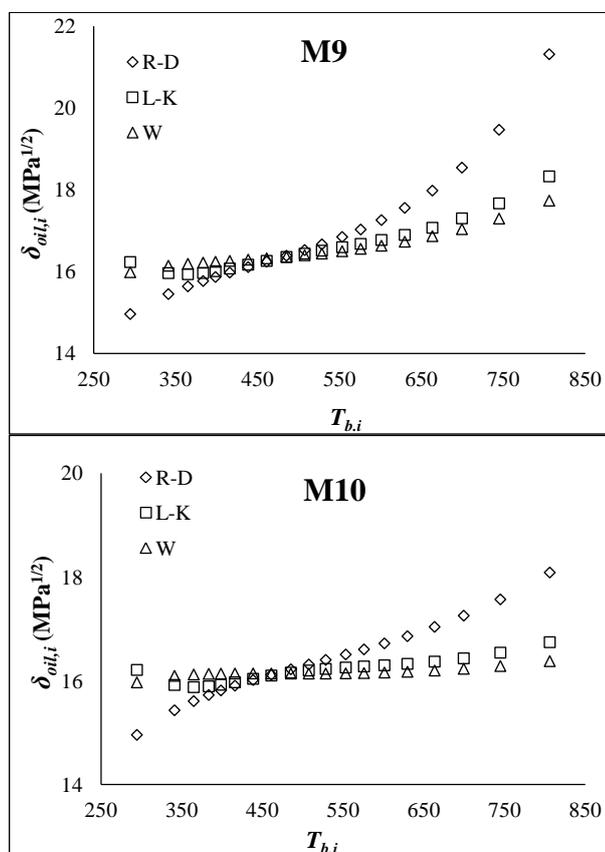
Oil	M5		M6		M9		M10	
	<i>LK</i>	<i>W</i>	<i>LK</i>	<i>W</i>	<i>LK</i>	<i>W</i>	<i>LK</i>	<i>W</i>
A	0.37	0.61	0.30	0.21	0.86	Nc	Nc	Nc
B	0.61	0.73	0.70	0.68	0.80	Nc	Nc	Nc
C	0.39	0.66	0.30	0.21	0.80	Nc	Nc	Nc

Nc = non compatible.

As one can see, for M5 the values are higher than those found in Table 5. As far as M9 and M10 are concerned, the compatibility in any proportion is not expected for binary mixtures of (A, B or C) + D. This means that the performance of M5, M9 and M10 declined sharply due to the inclusion of both Lee-Kesler and Winn correlations for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $M$ . On the other hand, M6 presented a slightly better yield, since it provides compatibility limits more compatible with experimental observations than from the correlations of Riazi-Daubert. M7 and M8 did not yield good results in either scenario.

Figure A1 shows the predicted  $\delta_{oil,i}$  using both Lee-Kesler and Winn correlations for cuts belonging to oil B from M9 and M10 vs. their respective boiling points. In general, the solubility parameter of oil cuts increases significantly with increasing boiling point. Considering this expected behavior, for the models M9 and M10 it is observed that the curves generated from the correlations of Riazi-Daubert for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $M$  present more compatible results.

Figure A1 - Predicted  $\delta_{oil,i}$  using Riazi-Daubert, Lee-Kesler and Winn correlations for cuts belonging to oil B from M9 and M10 vs. their respective boiling points.



## 5 - REFERENCES

Aguiar, J.I., Garreto, M.S., González, G., Lucas, E.F., 2013. Mansur, C.R., Microcalorimetry as a new technique for experimental study of solubility parameters of crude oil and asphaltenes. *Energy Fuel* 28, 409 - 416.

Andersen, S.I., Speight, J.G., 1999. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J. Pet. Sci. Eng.* 22, 53 - 66.

Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M. Salehi, M.M., 2017. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egypt. J. Pet.* 26, 209 - 213.

Asomaning, S., 2003. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Pet. Sci. Technol.* 21, 581 - 590,

Behrenbruch, P., Dedigama, T., 2007. Classification and characterization of crude oils based on distillation properties. *J. Pet. Sci. Eng.* 57, 166 - 180.

Boduszynski, M.M., 1987. Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuel* 1, 2 - 11.

Browarzik, D., Laux, H., Rahimian, I., 1999. Asphaltene flocculation in crude oil systems. *Fluid Phase Equilib.* 154, 285 - 300.

Chang, A.F., Pashikanti, K., Liu, Y.A., 2012. *Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

Chen, N.H., 1965. Generalized correlation for latent heat of vaporization. *J. Chem. Eng. Data* 10, 207 - 210.

Correra, S., Merlini, M., Lullo, A.D., Garcia, D.M., 2005. Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9307 - 9315.

Daaou, M., Larbi, A., Haya, B.M., Rogalski, M., 2016. A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing. *J. Pet. Sci. Eng.* 138, 50 - 56.

Garreto, M.S.E., Mansur, C.R.E., Lucas, E.F., 2013. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. *Fuel* 113, 318 - 322.

Gawrys, K.L., Blankenship, G.A., Kilpatrick, P.K., 2006. On the distribution of chemical properties and aggregation of solubility fractions in asphaltenes. *Energy Fuel* 20, 705 - 714.

Heithaus J.J., 1962. Measurement and significance of asphaltene peptization. *J. Inst. Petrol.* 48, 45 - 53.

Hildebrand, J., Scott, R.L., 1950. The solubility of nonelectrolytes, third ed. Reinhold Publishing Corporation, New York.

Jia, Q., Wang, Q., Ma, P., 2010. Prediction of the enthalpy of vaporization of organic compounds at their normal boiling point with the positional distributive contribution method. *J. Chem. Eng. Data* 55, 5614 - 5620.

Karambeigi, M.A., Nikazar, M., Kharrat, R., 2016. Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions. *J. Pet. Sci. Eng.* 137, 74 - 86.

Levine, I.N., 2009. Physical chemistry, sixth ed. McGraw-Hill, New York.

Leyva, C., Ancheyta, J., Berrueco, M., Millán, M., 2013. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel Process Technol* 106, 734 - 738.

Marano, J.J., Holder, G.D., 1997. General equation for correlating the thermophysical properties of n-paraffins, n-olefins, and other homologous series. 1. Formalism for developing asymptotic behavior correlations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1887 - 1894.

Moura, L.G., Santos, M.F., Zilio, E.L., Rolemberg, M.P., Ramos, A.C., 2010. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.* 74, 77 - 87.

Mutelet, F., Ekulu, G., Rogalski, M., 2002. Characterization of crude oils by inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 969, 207 - 213.

Mutelet, F., Ekulu, G., Solimando, R., Rogalski, M., 2004. Solubility parameters of crude oils and asphaltenes. *Energy Fuel* 18, 667 - 673

Pantoja, P.A., Mendes, M.A., Nascimento, C.A., 2013. Contribution of mass spectrometry in assessing quality of petroleum fractions: The use of mass spectrometry for assessing asphaltenes. *J. Pet. Sci. Eng.* 109, 198 - 205.

Juan C. Poveda, J.C., Molina, D.R., 2012. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *J. Pet. Sci. Eng.* 84 - 85, 1 - 7.

Ramos, A.C.S., Rolemberg, M.P., Moura, L.G.M., Zilio, E.L., Santos, M.F.P., González, G., 2013. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility. *J. Pet. Sci. Eng.* 102, 36 - 40.

Riazi, M.R., 2005. Characterization and properties of petroleum fractions, first ed. ASTM International Standard Worldwide, Philadelphia.

Santos, D.C., Filipakis, S.D., Rolemberg, M.P., Lima, E.R., Paredes, M.L., 2017. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. *Fuel* 199, 606 - 615.

Silva, N.A.E., Oliveira, V.R.R., Costa, G.M.N., 2013. Modeling and simulation of asphaltene precipitation by normal pressure depletion. *J. Pet. Sci. Eng.* 109, 123 - 132.

Smith, J.M., Ness, H.C.V., Abbott, M.M., Introduction to chemical Engineering Thermodynamics, seventh ed. McGraw-Hill, New York.

Vargas, F.M., Chapman, W.G., 2010. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilib.* 290, 103 - 108.

Verdier, S., Andersen, S.I., 2005. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilib.* 231, 125 - 137.

Vetere, A., 1991. Predicting the vapor pressures of pure compounds by using the Wagner equation. *Fluid Phase Equilib.* 62, 1 - 10.

Vladimír, M., Václav, S., Slavoj, H., Jirí, P., 1979. Temperature dependence of heats of vaporization of saturated hydrocarbons C5-C8; Experimental data and an estimation method. *Collect Czech. Chem, Commun.* 44 637 - 651.

Voelkel, A., Fall, J., 2014. Solubility parameter as polarity measure for high-boiling oil products. *Fuel* 122, 310 - 315.

Wang, J.X., Buckley, J.S., 2001. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy Fuel* 15, 1004 - 1012.

Wang, J.X., Xu, Z., Zhao, S., Xu, C., Chung, K.H., 2009. Solubility parameters of bitumen-derived narrow vacuum resid fractions. *Energy Fuel* 23, 386 - 391.

Watson, K. M., 1943. Thermodynamics of the Liquid State. generalized prediction of properties. *Ind. Eng. Chem.* 35, 398 - 406.

Wiehe, I.A., Kennedy, R.J., 2000. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. *Energy Fuel* 14, 56 - 59.

Yang, Z., Ma, C.F., Lin, X.S., Yang, J.T., 1999. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. *Fluid Phase Equilib.* 157, 143 - 158.

Zhang, L., Yang, G., Wang, J., Li, Y., Li, L., Yang, C., 2014. Study on the polarity, solubility, and stacking characteristics of asphaltenes. *Fuel* 128, 366 - 372.

**APÊNDICE E** - Parâmetros de solubilidade dos cortes médios das amostras de petróleo calculados a partir dos modelos M2 A M10

Tabela E1 -  $\delta_{\text{óleo},i}$  dos cortes médios do petróleo P1.

% vap	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1,25	14,9	14,9	14,7	14,2	13,4	15,1	14,8	14,4	14,4
5	15,6	15,6	15,6	15,3	14,6	15,9	15,7	15,3	15,3
10	15,9	15,9	15,9	15,6	15,0	16,0	15,9	15,6	15,6
15	16,2	16,2	16,2	15,9	15,3	16,1	16,0	15,8	15,7
20	16,4	16,4	16,4	16,1	15,6	16,1	16,1	15,9	15,8
25	16,7	16,6	16,7	16,4	15,9	16,1	16,1	16,1	16,0
30	17,0	16,8	17,0	16,6	16,2	16,1	16,2	16,2	16,1
35	17,3	17,1	17,3	16,8	16,4	16,0	16,2	16,4	16,2
40	17,5	17,2	17,5	16,9	16,6	16,0	16,1	16,6	16,3
45	17,8	17,5	17,8	17,0	16,8	15,9	16,1	16,8	16,4
50	18,0	17,6	18,0	17,1	17,0	15,8	16,1	17,0	16,5
55	18,3	17,8	18,2	17,1	17,2	15,7	16,0	17,2	16,6
60	18,5	18,0	18,5	17,2	17,4	15,6	15,9	17,5	16,8
65	18,8	18,2	18,8	17,2	17,6	15,5	15,8	18,0	16,9
70	19,0	18,4	19,0	17,1	17,8	15,3	15,7	18,5	17,1
75	19,3	18,6	19,3	17,1	18,1	15,2	15,6	19,2	17,4
80	19,5	18,8	19,6	17,0	18,3	15,0	15,5	20,3	17,7
85	19,7	19,1	20,1	16,8	18,5	14,8	15,3	22,2	18,1
90	19,8	19,4	20,6	16,4	18,9	14,5	15,1	26,6	18,9
95	19,6	19,9	21,3	15,9	19,3	14,3	14,9	53,2	20,5
98,75	18,9	20,3	22,0	15,1	19,7	14,3	14,9	-	23,2

Tabela E2 -  $\delta_{\text{óleo},i}$  dos cortes médios do petróleo P2.

% vap	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1,25	14,9	14,8	14,5	13,9	13,0	14,8	14,3	14,0	14,0
5	15,4	15,4	15,2	14,8	14,0	15,6	15,4	15,0	15,0
10	15,9	15,9	15,7	15,4	14,7	16,0	15,8	15,5	15,4
15	16,1	16,1	16,0	15,7	15,0	16,1	16,0	15,6	15,6
20	16,3	16,3	16,2	15,9	15,2	16,1	16,1	15,8	15,7
25	16,5	16,4	16,3	16,1	15,4	16,1	16,1	15,9	15,8
30	16,7	16,5	16,5	16,2	15,6	16,2	16,2	16,0	15,9
35	16,9	16,7	16,7	16,4	15,8	16,2	16,2	16,1	16,0
40	17,1	16,9	17,0	16,6	16,0	16,1	16,2	16,2	16,1
45	17,4	17,1	17,2	16,8	16,3	16,1	16,2	16,4	16,2
50	17,6	17,2	17,4	16,9	16,4	16,1	16,2	16,5	16,3
55	17,8	17,4	17,6	17,0	16,6	16,0	16,2	16,7	16,4
60	18,0	17,6	17,8	17,1	16,8	16,0	16,2	16,9	16,5
65	18,3	17,7	18,0	17,2	17,0	15,9	16,2	17,0	16,6
70	18,5	17,9	18,2	17,2	17,2	15,8	16,1	17,3	16,7
75	18,8	18,1	18,5	17,3	17,3	15,7	16,0	17,6	16,9
80	19,0	18,3	18,8	17,3	17,6	15,6	15,9	18,0	17,0
85	19,3	18,5	19,1	17,2	17,8	15,4	15,8	18,5	17,3
90	19,6	18,8	19,5	17,2	18,1	15,2	15,7	19,5	17,6
95	20,0	19,1	20,0	17,0	18,4	15,0	15,4	21,3	18,1
98,75	20,2	19,4	20,5	16,7	18,8	14,7	15,2	24,9	18,8

Tabela E3 -  $\delta_{\text{óleo},i}$  dos cortes médios do petróleo P3.

% vap	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1,25	14,9	14,9	14,7	14,3	13,5	15,2	14,8	14,5	14,5
5	15,5	15,6	15,5	15,2	14,6	15,9	15,7	15,3	15,3
10	15,9	15,9	15,9	15,6	15,0	16,0	15,9	15,6	15,5
15	16,1	16,2	16,2	15,9	15,3	16,0	16,0	15,8	15,7
20	16,4	16,4	16,5	16,2	15,7	16,1	16,1	15,9	15,9
25	16,7	16,7	16,8	16,4	16,0	16,1	16,1	16,1	16,0
30	17,0	16,9	17,1	16,6	16,2	16,0	16,2	16,3	16,1
35	17,3	17,1	17,3	16,8	16,5	16,0	16,1	16,4	16,2
40	17,6	17,3	17,6	16,9	16,7	15,9	16,1	16,6	16,3
45	17,8	17,5	17,8	17,0	16,9	15,8	16,1	16,8	16,4
50	18,1	17,7	18,1	17,1	17,1	15,7	16,0	17,0	16,5
55	18,4	17,9	18,3	17,1	17,3	15,6	15,9	17,3	16,7
60	18,6	18,1	18,6	17,1	17,5	15,5	15,9	17,7	16,8
65	18,9	18,3	18,9	17,1	17,7	15,4	15,8	18,2	17,0
70	19,1	18,5	19,1	17,1	17,9	15,3	15,7	18,7	17,2
75	19,3	18,7	19,4	17,0	18,1	15,1	15,5	19,5	17,4
80	19,5	18,9	19,8	16,9	18,4	14,9	15,4	20,9	17,8
85	19,7	19,2	20,2	16,6	18,7	14,7	15,2	23,5	18,4
90	19,8	19,6	20,8	16,3	19,0	14,4	15,0	30,4	19,3
95	19,3	20,1	21,6	15,5	19,5	14,2	14,8	-	21,6
98,75	18,0	20,5	22,4	14,6	20,0	14,6	15,3	-	25,9

Tabela E4 -  $\delta_{\text{óleo},i}$  dos cortes médios do petróleo P4.

% vap	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1,25	14,9	15,2	15,1	14,6	13,7	15,5	15,20	14,8	14,8
5	15,9	16,2	16,2	15,9	15,1	16,2	16,09	15,8	15,7
10	16,4	16,6	16,6	16,3	15,6	16,3	16,27	16,1	16,0
15	16,8	16,9	17,1	16,7	16,0	16,3	16,36	16,4	16,3
20	17,2	17,2	17,5	17,0	16,3	16,2	16,37	16,6	16,4
25	17,5	17,5	17,8	17,1	16,6	16,2	16,36	16,9	16,6
30	17,9	17,7	18,1	17,3	16,9	16,1	16,31	17,2	16,8
35	18,2	17,9	18,4	17,4	17,1	16,0	16,26	17,4	16,9
40	18,5	18,1	18,7	17,4	17,3	15,9	16,18	17,8	17,1
45	18,7	18,3	19,0	17,4	17,5	15,7	16,08	18,2	17,3
50	19,0	18,5	19,2	17,4	17,7	15,6	15,99	18,7	17,5
55	19,2	18,7	19,4	17,4	17,9	15,5	15,90	19,2	17,6
60	19,4	18,9	19,7	17,4	18,1	15,4	15,80	19,8	17,9
65	19,5	19,0	20,0	17,3	18,2	15,2	15,68	20,7	18,1
70	19,7	19,2	20,2	17,2	18,4	15,1	15,56	21,8	18,4
75	19,8	19,4	20,5	17,0	18,6	14,9	15,42	23,4	18,8
80	19,9	19,6	20,9	16,8	18,8	14,8	15,28	25,8	19,3
85	19,9	19,8	21,2	16,6	19,0	14,6	15,14	30,0	19,9
90	19,7	20,1	21,6	16,2	19,2	14,4	14,99	41,2	20,8
95	19,1	20,5	22,3	15,6	19,6	14,3	14,89	-	22,8
98,75	17,9	20,8	23,0	14,9	19,9	14,5	15,14	-	26,0

Tabela E5 -  $\delta_{\text{óleo},i}$  dos cortes médios do petróleo P5.

% vap	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1,25	15,6	16,5	16,5	16,1	14,7	16,6	16,5	16,1	16,0
5	16,6	17,2	17,5	17,1	15,6	16,9	16,9	16,9	16,8
10	17,3	17,8	18,2	17,7	16,2	16,9	17,1	17,6	17,4
15	17,8	18,2	18,7	18,0	16,6	16,8	17,1	18,1	17,7
20	18,3	18,4	19,1	18,2	16,9	16,7	17,0	18,5	18,0
25	18,6	18,7	19,5	18,3	17,1	16,6	16,9	19,0	18,3
30	18,9	18,9	19,8	18,3	17,4	16,5	16,9	19,5	18,6
35	19,2	19,1	20,1	18,4	17,6	16,4	16,8	20,1	18,8
40	19,4	19,3	20,4	18,3	17,7	16,2	16,7	20,7	19,1
45	19,6	19,5	20,6	18,3	17,9	16,1	16,6	21,3	19,3
50	19,8	19,6	20,9	18,2	18,0	16,0	16,5	22,0	19,6
55	20,0	19,8	21,1	18,2	18,2	15,9	16,3	22,9	19,9
60	20,1	19,9	21,4	18,1	18,3	15,7	16,2	23,9	20,2
65	20,2	20,1	21,7	17,9	18,5	15,6	16,1	25,3	20,6
70	20,3	20,3	22,0	17,8	18,7	15,4	15,9	27,2	21,0
75	20,3	20,5	22,4	17,5	18,9	15,2	15,8	30,2	21,6
80	20,1	20,7	22,8	17,2	19,1	15,0	15,6	35,4	22,3
85	19,7	21,0	23,4	16,8	19,4	14,7	15,3	52,9	23,6
90	18,9	21,4	24,0	16,1	19,7	14,5	15,1	-	25,3
95	17,3	21,7	24,8	15,4	20,0	14,4	15,1	-	28,3
98,75	15,4	22,1	25,4	14,6	20,3	14,8	15,5	-	32,3

**APÊNDICE F** - Prediction of solubility parameter of crude oil from speed of sound, density and heat capacity at constant pressure

Santos DC, Filipakis SD, Lima ER, Paredes ML. Prediction of solubility parameter of crude oil and asphaltene stability from speed of sound, density and heat capacity at constant pressure. Artigo submetido em *Journal of Petroleum Science and Engineering*.

Abstract

Asphaltene flocculation is a recurrent problem caused by temperature, pressure and/or composition variation during crude oil production. It may occur due to several reasons, such as oil incompatibility, emulsion stabilization, wellbore clogging, viscosity increasing and wax precipitation. Due to the high costs to reverse operational problems resulting from the asphaltene problems the inhibition is accepted as the best way to deal with this issue. In this context, we have proven in previous studies that the prediction of oil compatibility and incompatibility based on solubility parameter data is a robust strategy. Thus, in this study the thermodynamic information relating cohesive energy and internal pressure to calculate the solubility parameter for crude oils was explored. Although it has already been the subject of numerous studies, it has been poorly exploited for crude oils. Pure substance data of speed of sound, density and heat capacity at constant pressure were used to adjust the models. Therefore, we proposed a model to estimate the solubility parameter of crude oils in a thermodynamically consistent form using only single-phase properties instead of the usual vaporization data. However, it was also shown that the correlation between solubility parameter and internal pressure depend on the molecular size and molecular energy even for dispersive fluids. This fact may hinder the usual extrapolation to crude oils. In part, this has been overcome by new empirical correlations based on both the potential energy relation and the simplification of the internal pressure expression. The models presented in this study are able of predicting solubility parameter at different temperatures eliminating the need for further correlations. The internal pressure and empirical approaches properly predicted 440 data of Hildebrand solubility parameter related to pure and binary and ternary hydrocarbon mixtures at different temperatures. When the new models were applied to crude oils, the predicted solubility parameters were quite similar to the reference ones obtained from a pseudo-experimental method which we recently presented in previous publications. It has also

been verified that the models proposed by this study are in fully agreement with prediction of asphaltene stability by the oil compatibility model based on solubility parameter data.

## 1 - INTRODUCTION

The so-called Hildebrand solubility parameter has been adopted as a critical and referential property related to predicting stability or compatibility between heavy fractions such as asphaltene components and their media (Andersen, 1999; Wiehe and Kennedy, 2000; Laux et al. 2000; Ramos et al. 2013; Santos et al. 2017a). The solubility parameter values derive from the concept of cohesive energy density, which in turn can be obtained from the internal energy of vaporization as follows:

$$c^{1/2} \equiv \delta_{HD} = \left( \frac{\Delta_{vap}U}{v_m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where  $c$  is the cohesive energy density,  $\delta_{HD}$  is the Hildebrand solubility parameter,  $\Delta_{vap}U$  is the internal energy of vaporization from the saturated liquid to the ideal gas state, and  $v_m$  is the molar volume.

Since crude oils are not completely volatile, the accurate estimation of solubility parameter for them remains a challenge as reported by Santos et al. (2017b) who compared the performance of ten well-known different approaches to calculate the solubility parameter of crude oils ( $\delta_{oil}$ ). Four of these models take into account Equation 1 (through the enthalpy of vaporization) and five of them are based on empirical correlations available in the literature. The pseudo-experimental method based on asphaltene stability data which was recently published by us was also evaluated (Santos et al. 2017a).

Thus, from the experimental oil compatibility tests and taking into account an oil compatibility model based on solubility parameter data, it has been shown that only two tested models (Correra et al. 2005; Vargas; Chapman, 2010) can lead to both an accurate prediction of solubility parameter of crude oils ( $\delta_{oil}$ ) and a good prediction of asphaltene stability from the oil compatibility model, as well as ensuring that asymptotic hydrocarbon properties are properly calculated, such as the mass enthalpy of vaporization. Therefore,

Santos et al. (2017b) established that predicting the asphaltene stability is a useful tool in assessing the quality of the predicted values of  $\delta_{oil}$ . Nevertheless, among these two best models, only the proposal presented by Correra et al. (2005) is able to predict solubility parameters at different temperatures. As the accurate prediction of  $\delta_{oil}$  at different temperatures is an important issue in oil production, such as in crude oil desalting process in which problems related to asphaltene flocculation are widely known, we point out that the prediction of  $\delta_{oil}$  at different temperatures is still an open question and that this issue could be based on obtaining data that can adequately replace the vaporization data. In this context, the internal pressure ( $\pi$ ) shows up as a natural alternative (as showed in Section 1.1).

However, although the relationship between the solubility parameter and internal pressure ( $\pi$ ) is well established, there are few studies in the literature that aim to achieve  $\delta_{oil}$  from  $\pi_{oil}$  (Verdier; Andersen, 2005; Verdier et al. 2005). Verdier and Andersen (2005) used an indirect method to estimate internal pressure of crude oil ( $\pi_{oil}$ ) using the thermal expansion and isothermal compressibility coefficients determined by microcalorimetry and density measurements at 303.15 K and up to 300 bar. The authors reported that the best option when dealing with crude oils is to consider  $\delta_{oil} = \sqrt{\pi_{oil}}$ . However this approach can lead to large deviation even for dispersive fluids. For instance, taking into account data available in DIPPR the difference  $\sqrt{\pi_{oil}} - \delta_{oil}$  related to n-decane is almost 1 MPa<sup>1/2</sup>.

In order to more conveniently explore the relationship between  $\delta$  and  $\pi$ , Paredes et al. (2012 a,b) calculated the molar volume, isentropic ( $k_S$ ) and isothermal ( $k_T$ ) compressibilities, thermal expansion coefficient ( $\beta$ ) and the internal pressure of binary mixtures tetralin (1,2,3,4 tetrahydro naphthalene) + decane, and tetralin + dodecane under a wide range of composition and temperature from the experimental density ( $\rho$ ), speed of sound ( $u$ ) and heat capacity at constant pressure ( $C_P$ ), according to Equations 2 to 6. The solubility parameters calculated via internal pressure deviate approximately 1 MPa<sup>1/2</sup> from those obtained via vaporization data using Equation 1.

$$v_m = M/\rho \quad (2)$$

$$k_S = 1/u^2 \rho \quad (3)$$

$$\beta = -(\partial \ln \rho / \partial T)_P \quad (4)$$

$$k_T = k_S + \beta^2 T / \rho C_P \quad (5)$$

$$\pi \equiv T(\partial P / \partial T)_V - P = T(\beta / k_T) - P \quad (6)$$

In addition to the attractive simplicity of the method presented by Paredes et al. (2012 a,b) it can be verified that taking into account the usual approach  $\Delta_{vap}U \approx U^R$  in Equation 1 and deriving it in relation to pressure at constant temperature, the change in solubility parameter due to pressure variation can be formally calculated through the density, speed of sound and heat capacity at constant pressure (through Eqs. 3 to 5) according to Equation 7.

$$\left( \frac{\partial \delta^2}{\partial P} \right)_T = k_T (\delta^2 - P) + T\beta \quad (7)$$

From the exposed, this study has as main objective to explore the methods presented by Paredes et al. (2012a,b) to predict solubility parameter of crude oils at different temperatures. In addition, it will be shown that some simplifications applied on the internal pressure expression cause it to fall on the potential energy relation presented by Riazi (2005).

In order to qualitatively evaluate the results obtained from our proposed models, three other methods were used. One of them is a pseudo-experimental method recently revised for us (Santos et al. 2017a,b) which presented fully agreement between the predicted  $\delta_{oil}$  and the prediction of asphaltene stability from an oil compatibility model based on solubility parameter data. The other two models were reported by Wang and Buckley (2001) (Eq. 8), which proposes a relationship between solubility parameter and refractive index, and Corraera et al. (2005) who reported a relationship between solubility parameter and specific gravity according to Equation 9. Both approaches (Eqs. 8 and 9) are able to provide solubility parameter at different temperatures.

$$\frac{\delta_{RI}}{MPa^{1/2}} = 52.042 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + 2.904 \quad (8)$$

$$\frac{\delta_{SG}}{MPa^{1/2}} = 6.994 - 0.041T - 2.29 \cdot 10^{-5} T^2 + S_{SG} (12.657 + 0.034T + 1.86 \cdot 10^{-5} T^2) \quad (9)$$

where  $n$  is the refractive index,  $S_{SG}$  is the specific gravity  $S_{60/60^{\circ}F}$  and  $T$  is the temperature in degree Celsius.

Equation 9 was developed mainly on two assumptions: (i) density is linearly dependent with refractive index and that (ii) from Equation 8 the solubility parameter is linearly dependent with refractive index at any temperature. Thus, in short, from the experimental oil refractive index at 293.15 K and oil density at 288.15 K obtained from the API gravity, Corraera et al. (2005) proposed Equation 9 ( $\delta_{SG}$ ) as follows:

$$\frac{\rho_{T_2}}{\rho_{T_1}} = \frac{n_{T_2}}{n_{T_1}} \quad (10)$$

$$\rho_{T_2} = \rho_{T_1} - 10^{-3}(\Delta T)(2.34 - 1.9\rho_{T_1}) \quad (11)$$

Since  $\rho_{T1}$  and  $n_{T1}$  are available,  $\rho_{T2}$  can be estimated through Equation 10, and then  $n_{T2}$  obtained from  $\rho_{T1}$ ,  $n_{T1}$  and  $\rho_{T2}$  (Eq. 10) can be used along with Equation 8 to predict  $\delta_{oil}$  at different temperatures.

### 1.1 - Theory

Hildebrand and Wood (1933) presented an expression relating the potential energy of a liquid ( $E$ ) to the intermolecular potential  $\varepsilon(r)$  with the aid of the radial distribution function  $g(r)$ :

$$E = \frac{-2\pi N^2}{v_m} \int \varepsilon(r)g(r)r^2 dr \quad (12)$$

where  $N$  is the Avogadro number,  $r$  the distance between any pair of molecules and  $v_m$  the molar volume of the liquid.

They also showed that if the potential energy between molecules is only a function of the distance between them (talking into account the Lennard-Jones equation for the

intermolecular potential) the integration in  $r$  can yield the potential energy per mole as follows:

$$E = \frac{2\pi N^2}{v_m} \left[ j \int \frac{g(r)}{r^{n-2}} dr - k \int \frac{g(r)}{r^4} dr \right] \quad (13)$$

where  $j$ ,  $k$  and  $n$  are empirical constants.

If  $g(r)$  and  $\varepsilon(r)$  are known, one may calculate  $E$ , which in turn must be compatible with the energy of vaporization  $\Delta_{vap}U$  at low pressure and away from critical condition. Hildebrand and Scott (1950) reported data of potential function of argon obtained from the energy of sublimation and the second virial coefficient data of the gas. In other study, Hildebrand et al. (1939) also calculated it to mercury. In fact, these studies showed that the  $E$  values were quite similar to  $\Delta_{vap}U$  for both argon and mercury.

Hildebrand and Scott (1950) also stated that if  $g(r)$  does not vary with temperature, one can obtain:

$$E = -\frac{a}{v_m} \quad (14)$$

where  $a$  is the constant of the van der Waals equation or a nature-dependent constant similar to van der Waals'  $a$  constant.

Thus, from basic thermodynamics:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial v_m}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{vm} \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{vm} - P \quad (15)$$

the last part of Eq. 15 is equivalent to Equation 6, what means that  $(\partial U/\partial v_m)_T \equiv \pi$ .

Since for normal liquids below their boiling points  $P$  is negligible in comparison with  $T(\partial P/\partial T)_{vm}$ , and taking into account the Equations 14 and 15, the more general relation can be proposed:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v_m}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial v_m}\right)_T = \frac{na}{v_m^{n+1}} \approx n \frac{\Delta_{vap}U}{v_m} \quad (16)$$

Equation 16 shows that the ratio between  $\Delta_{\text{vap}}U/v_m$  and  $(\partial U/\partial v_m)_T$  (which is equivalent to the ratio  $c/\pi$ ) is equal to  $n$ . For a “van der Waals liquid”  $n = 1$ . Although  $n$  is a nature-dependent constant of the liquid and the van der Waals equation is a poor approximation for liquids, values already reported for  $n$  are close to the unity (Allen et al., 1960; Amoros et al, 1984; Verdier; Andersen, 2005).

Furthermore, from thermodynamic relations linking pressure, molar volume and temperature the relationship between the cohesive energy and the internal pressure can also be demonstrated. For instance, from the van der Waals equations the following general expression showed by Equation 17 can be obtained.

$$Z = f_R(v_m) - f_A(T, v_m) = f_R(v_m) - f_A^T(T) f_A^{vm}(v_m) \quad (17)$$

where  $f_R$  describes the contribution to  $Z$  due to repulsive intermolecular interactions and  $f_A$  describes the contribution due to attractive ones.

By algebraic manipulation and deriving Equation 17 with respect to temperature, it is possible to generalize some residual properties in terms of molar volume, such as the residual internal energy ( $U^R$ ) as follows:

$$\frac{-U^R}{v_m} \equiv \frac{RT^2}{v_m} \int_V^\infty \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \frac{dv_m}{v_m} = -RT^2 \frac{df_A^T(T)}{dT} \frac{1}{v_m} \int_{v_m}^\infty f_A^V(V) \frac{dv_m}{v_m} \quad (18)$$

Equation 18 leads to specify that the cohesive energy is equal to the residual internal energy ( $-U^R$ ), and that it depends on pressure. This definition has already been used by Maloney and Prausnitz (1974) and Verdier and Andersen (2005).

From Equation 6, by solving the derivative of pressure with respect to the temperature at constant volume, and since the equation is also van der Waals type, it is observed that the repulsive term will always be canceled. Thus, the internal pressure can be represented only by the attractive term. Generalizing again:

$$\pi \equiv \frac{RT^2}{v_m} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{vm} = -RT^2 \frac{df_A^T(T)}{dT} \frac{f_A^V(v_m)}{v_m} \quad (19)$$

As pointed out by Barton (1975), under conditions of low pressure and relatively high temperature, the internal pressure can be represented only by the attractive intermolecular interaction, and if it is assumed  $\pi \approx \Delta_{vap}U$ . So, the ratio between Equations 18 and 19 depends only on the ratio between the integral in Equation 18 and the own  $f_A^V(V)$  function, which is approximately constant for dispersive liquids. In the specific case of van der Waals equation, the two terms are identical, and the use of other equations may bring another thermodynamic formalism to relate the two properties.

As there is a great difficulty to obtain the solubility parameter for oils from Equation 1, we consider this discussion very important as it highlights the existence of a formal thermodynamic relationship between these two properties, giving theoretical basis to obtain the solubility parameter using this approach instead of vaporization data.

At this point, one can join the versatile relationship between internal pressure and solubility parameter via PVT data and the method to generalize hydrocarbons properties based on the theory of intermolecular forces presented by Riazi (2005). In his book, Riazi (2005) pointed out that from the statistical thermodynamics, and taking into account the Lennard-Jones potential interaction, it is possible to obtain the following universal equation of state:

$$Z = f(\varepsilon, \sigma, T, P) \quad (20)$$

where  $\varepsilon$  and  $\sigma$  are the Lennard-Jones energetic and size molecular parameters, respectively.

Since the equation of state is of the van der Waals type, Equation 20 can be rewritten by substituting the parameters  $\varepsilon$  and  $\sigma$  for the characteristic constants  $a$  and  $b$ . Thus, it is possible to obtain generalized correlations for the critical properties ( $CP$ ) as follows:

$$CP = f(a, b) \quad (21)$$

In thesis, the function  $f(a, b)$  is universal for all fluids that obey the relation of the potential energy and then, for van der Waals equations, expressions can be obtained for  $T_c$ ,  $P_c$  and  $V_c$  in terms of the constants  $a$  and  $b$ . Therefore, Equation 21 can be written in generalized form as follows:

$$[T_c, P_c, V_c] = k_1 a^{k_2} b^{k_3} \quad (22)$$

As  $a$  and  $b$  must infer about the parameters  $\varepsilon$  and  $\sigma$  in the potential energy relation, Riazi (2005) proposed that these parameters ( $a$  and  $b$ ) could be replaced for two independent properties that should represent “molecular energy” and “molecular size”. Thus it is proposed that a third property can be estimated from two others ( $\theta_1$  and  $\theta_2$ ) since they must infer on the molecular energy and molecular size according to Equation 23.

$$\theta = k_1 \theta_1^{k_2} \theta_2^{k_3} \quad (23)$$

where  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  are adjustable parameters  $\theta$ -dependent.

Riazi (2005) also lists pairs of properties that can be used as input data in Equation 23 and their respective tabulated values for the parameters  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$ . However, there are no values available for predicting the solubility parameter. In addition, although practical, most of the pairs of properties cited by Riazi cannot be measured directly for oils, what increases the uncertainties associated with this method. To overcome this limitation, in Section 3.2, empirical correlations will be presented based on the relation between potential energy and single-phase properties such as speed of sound and density data.

## 2 - EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 - Crude oils

**Solubility parameter from the asphaltene flocculation data:** This method is described in detail by Santos et al. (2017a). Thus, it will be briefly presented here. This method is based on asphaltene flocculation data during titration of oil fluids with an asphaltene flocculant. Two assumptions must be made in its application: (i) there is a critical value of solubility parameter (flocculation parameter) – equal to  $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$  – from which the asphaltene flocculates, and (ii) the solubility parameter is an additive (by volume) property. Thus, by knowing the solubility parameter of the flocculant ( $\delta_f$ ) and the volume fractions thereof ( $\varphi_i$ ), it is possible to estimate the  $\delta_{oil}$  as follow:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = 16.8 = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_{oil} \quad (24)$$

where  $\delta_M$  and  $\delta_{floc}$  are the solubility parameters of mixture and the flocculation parameter, respectively.

The addition of a reference oil – that presents unambiguous asphaltene flocculation and whose solubility parameter is already known – is required if the asphaltene flocculation detection is not possible only by flocculant addition. This procedure ensures asphaltene flocculation in the mixture. In this case, Equation 24 is modified as follows:

$$\delta_M \equiv \delta_{floc} = \delta_f \varphi_f + \varphi_{oil} \delta_{oil} + \varphi_{ref} \delta_{ref} \quad (25)$$

where  $\delta_{ref}$  and  $\varphi_{ref}$  are the solubility parameter and the volume fraction of the reference oil, respectively.

The predicted solubility parameter from asphaltene flocculation data (Eq. 24 or 25) will be called  $\delta_{AF}$ .

**Crude oil samples:** Data for five Brazilian crude oils, from ultra-deep pre-salt reservoir (oil D) and from post-salt reservoir (oils A, B, C and E), were provided by Petrobras Research Center (CENPES). Table 1 presents the reported API gravity, specific gravity ( $S_{60/60^\circ F}$ ), volume fractions of crude oils at onset of asphaltene flocculation in crude oil + n-heptane mixtures, and SARA composition data (percentage by weight of saturates, S, aromatics, A, resins, R, and asphaltenes, As). Sample E was adopted by CENPES as a reference when Equation 25 was applied.

Table 1 - API gravity, specific gravity, volume fractions at onset of asphaltene flocculation and SARA composition of oils A to E.

Oil	$^\circ\text{API}$	$S_{60/60^\circ F}$	$\varphi_{oil}$	$\varphi_{C7}$	$\varphi_{ref}$	S	A	R	As
A	38.2	0.8409	0.50	0.45	0.05	78.2	21.6	0.2	< 0.5
B	45.6	0.8108	0.84	0.08	0.08	82.8	12.1	4.5	< 0.5
C	38.5	0.8397	0.61	0.33	0.06	82.0	17.8	0.2	< 0.5
D	28.3	0.8950	0.42	0.58	-	51.5	21.7	25.9	0.9
E	13.0	1.0151	0.74	0.26	-	36.8	30.0	27.0	6.2

**Density and speed of sound:** Density and speed of sound of the crude oils A to D were measured by an automatic digital densimeter (Anton-Paar DSA 5000). The DSA 5000 simultaneously determines these two physically independent properties for a single sample. They were calibrated against distilled fresh water and air at atmospheric pressure. The calibration was accepted if the measurements were estimated to be within  $\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$  and  $\pm 0.01 \text{ m s}^{-1}$  of the reference values.

**Internal pressure:** The internal pressure of crude oil was calculated in an indirect form from their own data of speed of sound, density and heat capacity at constant pressure according to Equations 3 to 6. To calculate the coefficient of thermal expansion a polynomial equation of the second order was used to adjust experimental density data at 293.15; 298.15; 303.15 and 308.15 K. The heat capacity at constant pressure measurements was performed in a  $\mu$ RC micro reaction calorimeter.

**Refractive index:** The RI data at 298.15 K was measured with an automatic refractometer (Rudolph Research Analytical model J357). The measurement is based on the detection of the critical angle of a light emitting diode at which there is no refracted light. Thus, it is not necessary for light to be transmitted through the sample, eliminating the requirement for sample transparency. The temperature of the refractometer was controlled to  $\pm 0.01 \text{ K}$ . The accuracy of the measurement is  $\pm 0.00004$  for RI values between 1.29 to 1.70.

**Oil compatibility tests:** The compatibility between two oils was checked by adding the oils A, B, and C (for which it is not possible to identify asphaltene flocs in excess of n-heptane) to oil D (for which it is possible to identify asphaltene flocs in excess of n-heptane) at intervals of 10% wt, under constant stirring. When the mass fraction of the oils A, B or C was equivalent to 0.9, the addition increment was reduced to 2% wt. After each addition, aliquots were observed under an optical microscope. The procedure was repeated until the asphaltene flocs were observed or until the mass fraction of oils A, B or C reached 0.98. All compatibility tests were performed at 298.15 K and 1 atm. The absence of asphaltene flocs was adopted as a criterion to consider a binary mixture of oils as stable, while their presence indicates an unstable mixture.

## 2.2 - Pure substances

**Solubility parameter:** The solubility parameters of the pure substances were calculated using Equation 1 and considering the vapor phase as an ideal gas. Thus, the enthalpy of vaporization is used instead of internal energy of vaporization. The vaporization data were obtained from correlations available at DIPPr (Design Institute for Physical Properties) and the molar volume was calculated from the ratio between the tabulated molar mass and density (from literature or from DIPPr) for each pure substance.

**Internal pressure:** The internal pressures of pure substances were calculated according to Equation 6 from density and speed of sound data available in the literature. The references and the range of temperature used are found in Table 2. Thus, the isentropic compressibility coefficient was calculated from Equation 3, the thermal expansion coefficient was calculated from Equation 4, and the heat capacity at constant pressure was obtained from correlations available in DIPPr. The isothermal compressibility coefficient was obtained according to Equation 5.

## 3 - RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 - Solubility parameter from internal pressure: pure substances

From 208 data of Hildebrand solubility parameter and the square root of internal pressure related to 28 pure hydrocarbons found in Table 2 it was observed that a simple substance-dependent multiplier ranging from 0.9 to 1.0 (equivalent to  $n$ , Eq. 16) is enough to correlate  $\delta_{HD}$  and  $\sqrt{\pi}$  to each substance at different temperatures with very low deviations. Although 0.9 to 1.0 is a narrow range, its exemption may cause differences between  $\sqrt{\pi}$  and  $\delta_{HD}$  which can reach up to  $1.8 \text{ MPa}^{1/2}$  for pure hydrocarbons found in Table 2. This value could be significant since at the asphaltene stability limit a small variation of less than  $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$  in the solubility parameter of oil mixtures can result in a highly heterogeneous system

(ref). In addition, when only one of these properties is known, the proportional factor between these properties cannot be determined.

However, since these two properties are related to cohesion energy between molecules of liquids, it is believed that a more general correlation between  $\delta_{HD}$  and  $\sqrt{\pi}$  can be identified. In fact, it has been found that  $\delta_{HD}$  correlates well by a linear fit with  $\sqrt{\pi}$  for several typical hydrocarbons found in  $C_{7+}$  oil fractions at different temperatures. Figure 1 shows the  $\delta_{HD}$  related to hydrocarbons found in Table 2 plotted against the predicted solubility parameter based on internal pressure approach ( $\delta_{IP}$ , Eq. 26). The dashed lines in Figure 1 delimit the deviation range ( $\pm 0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ ) of predicted solubility parameter from Equation 1.

$$\delta_{IP} = 1.042\sqrt{\pi} - 1.611 \quad (26)$$

Figure 1 - Hildebrand solubility parameters ( $\delta_{HD}$ ) vs.  $\delta_{IP}$  (from eq. 26) of 28 pure hydrocarbons taking into account 208 data points at different temperatures. The dashed lines delimit the deviation range of  $\pm 0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ .

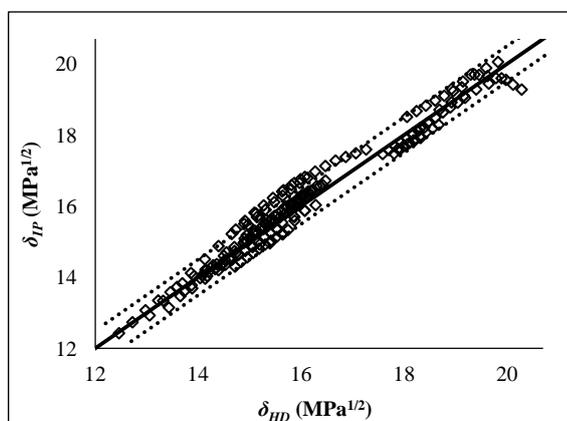


Figure 1 shows that the correlation between  $\delta_{HD}$  and  $\sqrt{\pi}$  is indeed strong and it is valid at different temperatures. The amount of experimental data and range of temperature as well as the absolute deviation (Eq. 28) for each substance used to form Figure 1 can be found in Table 2. It can also be seen that most points fall within the range of deviation delimited by dotted lines. The exceptions are mainly related to heavier n-alkanes ( $C_{18}$  and  $C_{20}$ ) and 1-methylnaphthalene at 283.15 and 293.15 K (the two largest  $\delta_{HD}$  values found in Figure 1). However, it is important to note that at lower temperatures 1-methylnaphthalene presents a unique characteristic in comparison with the other hydrocarbons present in Table 2;  $\delta_{HD} >$

$\sqrt{\pi}$ . This is not a common behavior in dispersive fluids and in “common oils”. Therefore, models used to predict oil properties, which are generally adjusted from pure hydrocarbon data, are not able to describe such effects.

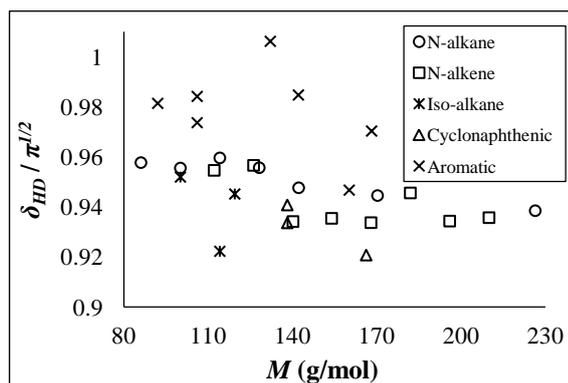
$$AAD = (1/m) \sum_1^m AD \quad (27)$$

$$AD = (1/n) \sum_1^n |\delta_{HD} - \delta_{calc}| \quad (28)$$

where  $m$  and  $n$  are the amount of substances and experimental data of each substance, respectively.  $\delta_{calc}$  is the solubility parameter calculated by the model.

Although the London intermolecular interaction force (dispersive forces) is predominant for all hydrocarbons present in Figure 1, the analysis of the relationship between solubility parameter and internal pressure from the different hydrocarbon classes can also yield important information. Figure 2 shows molar masses of some hydrocarbons found in Table 2 vs. their respective  $\delta_{HD}/\pi^{1/2}$  values at 298.15 K.

Figure 2 - Molar masses of some hydrocarbons found in Table 2 vs. their respective  $\delta_{HD}/\pi^{1/2}$  at 298.15 K.



From Figure 2, and taking linear alkanes as reference, it can be noted that for hydrocarbons which are “almost isomers” (similar or equal molar masses), the presence of alkyl radicals as well as naphthenic carbons tend to decrease the ratio  $\delta_{HD}/\pi^{1/2}$  (size effects) whereas the presence of aromatic carbons tends to increase this ratio, approaching unity. However, size effects could not explain well the reason for aromatic behavior related to

$\delta_{HD}/\pi^{1/2}$ . Some theoretical studies (Martinez and Iverson, 2012) reported that  $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{aromatic}}$  interactions are energetically preferable via  $\pi$ - $\sigma$  interactions, what means that a sigma bond (rather than the  $\pi$  cloud) of an adjacent molecule preferably makes contact with  $\pi$  orbitals. Thus, an “additional type” of dispersive interaction is established. Therefore, energy effects should be responsible for “aromatic trend” shown in Figure 2 (as well as for 1-methylnaphthalene according to the discussions related to Fig. 1). Thus, from Figure 2, it is possible to state that (i) the ratio  $\delta_{HD}/\pi^{1/2}$  is approximately constant and equal to 0.95 for n-alkanes, (ii) steric effects and unsaturation tend to decrease this value, (iii) the “particular” interaction found in aromatic solvents generate values close to unity.

### ***3.2 - Empirical models for calculating the solubility parameter: modeling assessment for hydrocarbon mixtures***

Since data of some properties are not widely available in the literature for mixtures, such as data of thermal expansion and isothermal compressibility coefficients, empirical correlations are still important to estimate them and to solve engineering problems. Therefore, we propose empirical correlations for solubility parameter based on two premises: (i) it should infer on the internal pressure, and (ii) it must use properties that can be measurable during the liquid flow in pipes.

At first, it has been found that the correlation between isothermal and isentropic compressibility coefficients provided an almost linear dependence in which the linear coefficient is always close to zero regardless of the temperature, and that the angular coefficient has slight temperature dependence. Thus, by adopting  $k_T = 1.2k_S$  taking into account the same 208 data presented in Figure 1 the average percentage deviation between the values of  $k_T$  obtained from Equation 5 and from a linear fit between  $k_T$  and  $k_S$  is 3.4 %.

A second approach shows that the natural logarithm of the thermal expansion coefficient has nearly linear relationship with the natural logarithm of the speed of sound. The average percentage deviation between the values of  $\ln(\beta)$  obtained from Equation 4 and from a linear fit between  $\ln(\beta)$  and  $\ln(u)$  is 1.8% related to data presented in Figure 1. Therefore, these two empirical observations are convenient for oil processing as they have enabled the attainment of  $k_T$  and  $\beta$  while eliminating the need for both heat capacity at constant pressure data and density at different temperatures.

Thus, in thesis, by using these correlations to obtain  $k_T$  and  $\beta$ , it is possible to estimate the properties that are obtainable from the expansion and compressibility coefficients, such as the internal pressure and then the solubility parameter. For instance, based on the approaches presented for  $k_T$  and  $\beta$  plus Equation 26 the solubility parameter can be estimated according to Equation 29.

$$\delta = 1.042\sqrt{\pi} - 1.611 \approx 1.042 \sqrt{T \frac{k_1 \exp[\ln(u)]}{k_2 K_S}} - 1.611 \quad (29)$$

However, it has been found that Equation 29 yielded errors higher than the deviation range showed in Figure 1 related to Hildebrand solubility parameter. Thus, we proposed a simplified way of writing Equation 29 by disregarding the independent term and rewriting the first one as follows:

$$\delta_{emp1} = au^b \rho^c T^d \quad (30)$$

An examination on Equation 30 reveals that it naturally falls on the format of the correlations proposed by Riazi (2005) for hydrocarbons that follow a two-parameter potential energy relation obtained from Lennard-Jones potential (see Section 1.1). The dependence with temperature of Equation 30 is convenient since it allows dealing with input data at different temperatures. Thus, it implies the introduction of an additional adjustable parameter from Equation 23. Moreover, Equation 30 was also modified by means of parameter  $a$  (this was also proposed by Riazi (2005) to improve the performance of Eq. 23); however, applied to three input variables according to Equation 31.

$$\delta_{emp2} = a \exp(bu + c\rho + dT + eu\rho + fuT + g\rho T) u^h \rho^i T^j \quad (31)$$

To obtain suitable initial estimates for the constants  $a$  to  $j$ , they were fitted first by converting Equations 30 and 31 to the linear form and using linear regression to minimize the difference between  $\ln(\delta_{HD})$  and  $\ln(\delta_{emp1})$  or  $\ln(\delta_{emp2})$ . Then, the exponential form was recovered and the parameters were fitted again. In this step, density and speed of sound data of binary and ternary mixtures which are already available in the literature (Table 3) were included to fit parameters related to empirical correlations  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$ .

The  $AD$  values between  $\delta_{HD}$  and Equations 30 and 31 are found in Tables 2 and 3, along with the temperature range, the amount of experimental data of each pure or hydrocarbon mixture, and the reference of speed of sound and density data. The values of the constants  $a$  to  $j$  are found in the Table 4. The Hildebrand solubility parameters of mixtures were calculated from the  $\delta_{HD}$  of pure substances obtained through the correlations available in DIPPr and taking into account the volume fraction weighted average. Since on the scope of this work is important to give more generality to results obtained at different temperatures, Figure 3 shows the solubility parameter obtained from  $\delta_{HD}$ ,  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$  and  $\delta_{SG}$  and at different temperatures for some pure and hydrocarbons mixtures found in Tables 2 and 3.  $\delta_{RI}$  estimated talking into account Equations 10 and 11 was included in Figure 3.

Table 2 -  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$  and  $\delta_{SG}$ ,  $AD$  values (Eq. 28), range of temperature ( $\Delta T$ ), amount of experimental data ( $n_{exp}$ ) and reference related to pure hydrocarbons found in Figure 1.

Substance	$n_{exp}$	$\Delta T$	Ref.	$AD$			
				$\delta_{IP}$	$\delta_{emp1}$	$\delta_{emp2}$	$\delta_{SG}$
Hexane	9	293.15 - 333.15	1	0.13	0.08	0.11	0.28
Heptane	10	293.15 - 338.15	2	0.17	0.13	0.09	0.25
Octane	8	293.15 - 338.15	3	0.40	0.08	0.12	0.25
Nonane	10	293.15 - 338.15	4	0.08	0.11	0.03	0.28
Decane	8	293.15 - 348.15	3	0.18	0.11	0.06	0.35
Dodecane	9	293.15 - 433.15	5	0.03	0.12	0.06	0.77
Tetradecane	8	293.15 - 433.15	6	0.19	0.16	0.08	0.75
Hexadecane	15	293.15 - 433.15	7	0.18	0.15	0.08	0.74
Octadecane	8	313.15 - 383.15	8	0.62	0.10	0.07	0.75
Eicosane	8	323.15 - 393.15	9	0.73	0.05	0.13	0.90
2-methylpentane	5	293.15 - 323.15	10	0.12	0.32	0.17	0.57
2,3-dimethylpentane	9	293.15 - 373.15	10	0.36	0.54	0.25	0.99
2,2,4-trimethylpentane	9	293.15 - 373.15	10	0.08	1.32	0.62	1.66
1-Heptene	3	283.15 - 303.15	11	0.39	0.10	0.09	0.13
1-Octene	3	283.15 - 303.15	11	0.16	0.09	0.11	0.14
1-Nonene	3	283.15 - 303.15	11	0.20	0.10	0.09	0.14
1-Decene	3	283.15 - 303.15	11	0.21	0.38	0.34	0.44

1-Undecene	3	283.15 - 303.15	11	0.18	0.41	0.31	0.48
1-Tridecene	3	283.15 - 303.15	11	0.25	0.39	0.16	0.47
Benzene	8	288.15 - 323.15	12	0.13	0.45	0.10	0.74
Ethyl benzene	8	288.15 - 323.15	12	0.15	0.05	0.18	0.18
Toluene	8	288.15 - 323.15	12	0.35	0.32	0.09	0.44
P-xylene	5	288.15 - 308.15	12	0.33	0.04	0.21	0.27
Tetralin	6	293.15 - 343.15	13	0.12	0.18	0.30	0.27
1-Methylnaphthalene	7	283.15 - 343.15	14	0.43	0.24	0.13	0.11
Diphenylmethane	5	303.15 - 343.15	14	0.31	0.11	0.22	0.17
Cyclohexylbenzene	7	283.15 - 343.15	14	0.35	0.26	0.07	0.15
Trans-decalin	9	293.15 - 373.15	15	0.62	0.83	0.59	1.11
<i>AAD</i> (Eq. 27)	208			0.27	0.26	0.17	0.49

[1] Bolotnikov et al. (2005); [2] Prak et al. (2014); [3] Khasanshin et al. (2008); [4] Bolotnikov et al. (2007); [5] Prak et al. (2014); [6] 3 - Khasanshin; Shchemelev (2002); [7] Korotkovskiy et al. (2011); [8] Dutour et al. (2002); [9] Dutour et al. (2002); [10] Plantier; Daridon (2005); [11] Lagemann et al. (1948); [12] Olmos et al. (2007); [13] Paredes et al. (2011); [14] Gama (2014); [15] Miyake et al. (2008).

Table 3 -  $AD$  values (Eq. 28), temperature, amount of experimental data ( $n_{exp}$ ), and reference of speed of sound and density data of the mixtures.

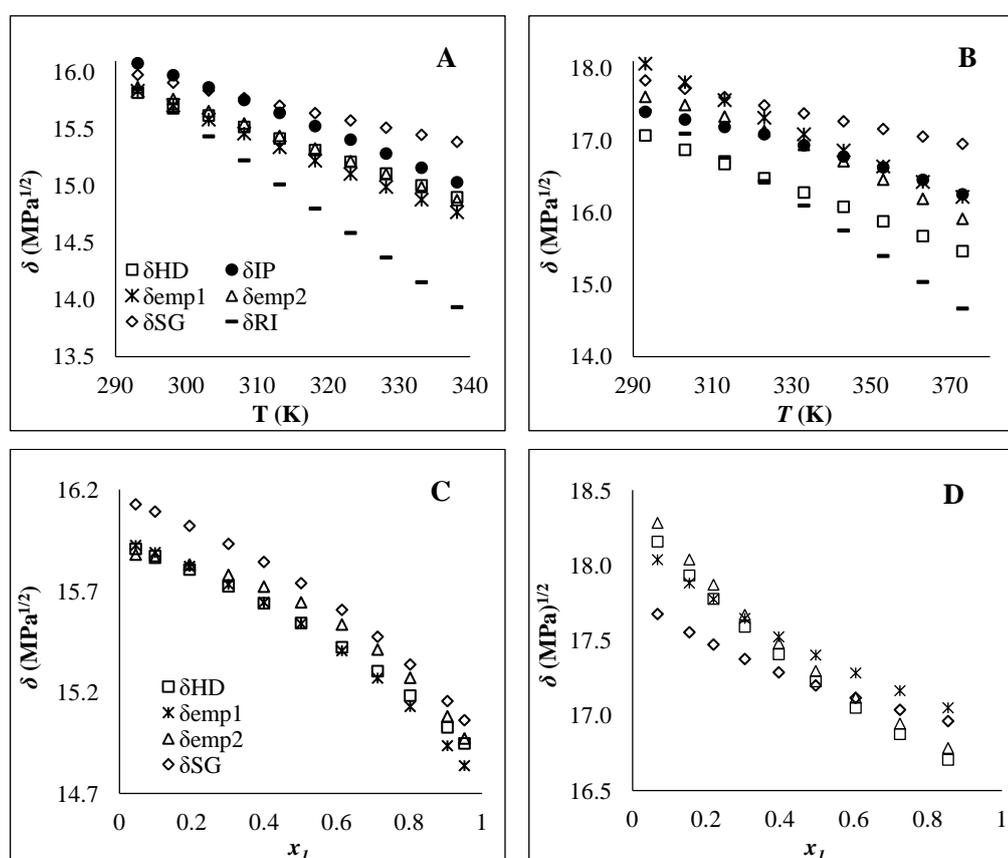
Mixture	T (K)	$n_{exp}$	Ref.	$AD$		
				$\delta_{emp1}$	$\delta_{emp2}$	$\delta_{SG}$
n-hexane + n-heptane	298.15	11	1	0.15	0.01	0.08
n-hexane + n-octane	298.15	11	1	0.12	0.04	0.10
n-hexane + n-decane	298.15	11	1	0.06	0.07	0.16
n-hexane + n-dodecane	298.15	11	1	0.03	0.06	0.18
	293.15	5	2	0.08	0.11	0.20
	303.15	5	2	0.04	0.09	0.28
n-hexane + n-hexadecane	313.15	5	2	0.01	0.07	0.36
	323.15	5	2	0.02	0.06	0.46
	333.15	5	2	0.05	0.07	0.55
benzene + cyclohexane	298.15	9	3	0.34	0.21	0.54
	303.15	9	4	0.33	0.19	0.48
benzene + n-hexane	298.15	11	3	0.26	0.18	0.35
cyclohexane + n-hexane	298.15	10	3	0.16	0.13	0.07
cyclohexane + toluene	303.15	9	4	0.22	0.15	0.34
cyclohexane + ethylbenzene	303.15	9	4	0.10	0.06	0.22
butylcyclohexane + toluene	293.15	9	5	0.15	0.08	0.09
Butylcyclohexane + n-hexadecane	293.15	9	5	0.21	0.14	0.27
cyclooctane + benzene	303.15	7	4	0.35	0.39	0.47
methylcyclohexane + benzene	303.15	9	4	0.28	< 0.01	0.15
	293.15	9	4	0.45	0.18	0.31
tetralin + n-dodecane	313.15	9	6	0.34	0.20	0.47
	333.15	9	6	0.29	0.29	0.65
benzene + cyclohexane + n-hexane	298.15	45	3	0.25	0.23	0.31
$AAD$ (Eq. 27)		232		0.18	0.13	0.31

[1] Touriño et al. (2004); [2] Bolotnikov et al. (2005); [3] Dominguez et al. (1996); [4] Oswal et al. (2004); [5] Prak et al. (2014); [6] Paredes et al. (2012b).

Table 4 - Fitted parameters of models  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$ .

Model	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$g$	$h$	$I$	$j$
$\delta_{emp1}$	1.861	-0.185	-0.394	0.865	-	-	-	-	-	-
$\delta_{emp2}$	$9.626 \cdot 10^{-6}$	-2.045	-6.815	0.596	3.799	13.984	1.775	-3.099	0.934	-3.124

Figure 3 - Predicted solubility parameter from  $\delta_{HD}$ ,  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$ ,  $\delta_{SG}$  or  $\delta_{RI}$  at different temperatures (A and B) and different compositions (C and D). (A) n-decane, (B) trans-decalin, (C) n-hexane (1) + n-dodecane at 298.15 K, (D) butylcyclohexane (1) + toluene at 293.15 K.



As one can see in Table 2, the proposed model  $\delta_{IP}$  can fit the Hildebrand solubility parameter of pure hydrocarbons yielding low deviations. The average absolute deviation (Eq. 27) between  $\delta_{HD}$  and  $\delta_{IP}$  is  $0.27 \text{ MPa}^{1/2}$ . Therefore, this implies that the correlation between  $\delta_{HD}$  and  $\sqrt{\pi}$  can be properly substituted by a simple linear relationship considering typical  $C_{7+}$  hydrocarbons.

In addition to Table 2, Table 3 shows that the relationship between the correlating pair  $(u, \rho)$  and solubility parameter through the two-parameter potential energy relation is a viable alternative yielding low deviations from  $\delta_{HD}$ . The accuracy of  $\delta_{emp1}$  was improved by the

modification introduced in  $\delta_{emp2}$  both for pure and for hydrocarbon mixtures. The  $ADD$  values related to  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$  are 0.26 and 0.17 MPa<sup>1/2</sup>, respectively, taking into account Tables 2 and 3.

Figure 3 shows important issues and, at this point, it is necessary some comments related to the superior performances of  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$  with respect to  $\delta_{SG}$ . At first, although only two pure substances and two hydrocarbon mixtures are presented in Figure 3, the results allow to observe the average trend of the entire database (Tables 2 and 3) used to develop the proposed models regardless of the hydrocarbon type or mixture asymmetry. From Figures 3A and 3B it is possible to note that the five models have low deviation from  $\delta_{HD}$ , however,  $\delta_{SG}$  and  $\delta_{RI}$  do not accurately describe the dependence of the solubility parameter on the temperature. Moreover, from Figures 3C and 3D, it can be observed that  $\delta_{SG}$  generates more pronounced deviations at one end of the curve; this means that the performance of this model is more sensible to the hydrocarbon type. Therefore, the models here proposed yield more accurate prediction both at different temperatures and in differentiating the hydrocarbon type.

In short, smaller deviations from  $\delta_{HD}$  follow the order:  $\delta_{emp2} < \delta_{emp1} < \delta_{IP} < \delta_{SG} < \delta_{RI}$ . Thus, this makes the approaches based on internal pressure, speed of sound and density data more attractive when the variation of solubility parameter with temperature must be taken into account. In addition, according to Riazi's two-parameter potential energy relation, it must be ensured that the density and speed of sound independently represent molecular energy and molecular size. Table 5 shows a comparison of properties of members of n-alkanes and two hydrocarbon type of C<sub>6</sub> hydrocarbons.

Table 5 - Comparison of density and speed of sound of members of n-alkanes and two hydrocarbon type of C<sub>6</sub> hydrocarbons at 298.15 K.

Hydrocarbon type	Substance	$u$ (m/s)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Reference
Alkane	n-heptane	1151,7	683,9	
	n-hexadecane	1357,7	773,3	
% Property difference		18	13	
Alkane	n-hexane	1078	655	
Aromatic	benzene	1298.3	873.5	
% Property difference		20	33	

Thus, according to Table 5, we assume that the correlating pair  $(u, \rho)$  is able to characterize the solubility parameter of hydrocarbons from two-parameter potential energy relation since they represent molecular energy ( $\rho$ ) and molecular size ( $u$ ), respectively.

### 3.3 - The modeling assessment for crude oil

In this step the  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$ ,  $\delta_{SG}$  and  $\delta_{RI}$  correlations were applied to four Brazilian crude oils (A to D). The main problem in this step is the usual absence of direct measurement of solubility parameters of crude oils. Thus, it was decided to use as benchmark the pseudo-experimental method recently published by Santos et al. (2017a) showed in Section 2.1. Therefore, the procedure followed was to calculate  $\delta_{oil}$  from Equations 8, 9, 26, 30 and 31 and compare these values with that predicted from the pseudo-experimental method (Eqs. 24 and 25). The properties required to calculate the solubility parameters of crude oils are found in Tables 1 and 6. The predicted  $\delta_{oil}$  are found in Table 7.

Table 6 - Speed of sound, density, isothermal compressibility, thermal expansion, heat capacity at constant pressure and refractive index of crude oils A to D at 298.15 K.

Properties	Crude oil			
	A	B	C	D
$u / m s^{-1}$	1337.8	1301.5	1338.1	1410.8
$\rho / kg m^{-3}$	833.8	803.2	832.6	888.9
$10^{10} k_T / Pa^{-1}$	7.82	8.79	7.90	6.67
$10^4 \beta / K^{-1}$	8.69	9.26	8.48	7.81
$C_P / JK^{-1}kg^{-1}$	2415.50	2165.4	2325.6	2017.9
$n$	1.47088	1.45076	1.46909	1.5014

Table 7 - Predicted solubility parameters of crude oils A to D from internal pressure ( $\delta_{IP}$ ), ( $u, \rho$ ) ( $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$ ), asphaltene flocculation ( $\delta_{AF}$ ), refractive index ( $\delta_{RI}$ ) and specific gravity data ( $\delta_{SG}$ ).

Oil	$\delta_{oil} \text{ MPa}^{1/2}$					
	$\delta_{AF}^a$	$\delta_{IP}$	$\delta_{emp1}$	$\delta_{emp2}$	$\delta_{RI}$	$\delta_{SG}$
A	$17.8 \pm 0.2$	$17.4 \pm 0.1$	17.4	17.0	17.4	17.3
B	$16.7 \pm 0.2$	$16.9 \pm 0.1$	16.9	16.7	16.9	16.9
C	$17.3 \pm 0.2$	$17.0 \pm 0.1$	17.5	17.2	17.4	17.3
D	$19.0 \pm 0.2$	$17.9 \pm 0.1$	18.2	17.5	18.2	18.1

<sup>a</sup> In previous studies we have shown that the maximum combined uncertainty for this method is  $\pm 0.2 \text{ MPa}^{1/2}$  (Santos et al. 2017 a).

Table 7 shows that the methods proposed in this study led to values in agreement with the pseudo-experimental method ( $\delta_{AF}$ ) to oils A, B and C, which makes it clear that the presented procedures and values used for obtaining  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$  are effective. It is also possible to note that although  $\delta_{emp2}$  presented better performance than  $\delta_{emp1}$  for pure and hydrocarbons mixtures, the predicted  $\delta_{oil}$  from these two approaches are quite similar. This implies that the correlation between ( $u, \rho$ ) and  $\delta_{oil}$  could be done by the simplest choice ( $\delta_{emp1}$ ). On the other hand, predicted results related to oil D shows pronounced deviations from  $\delta_{AF}$  talking into account all models presented in Table 7. The higher aromatic content present in oil D leads us to strongly believe that this is the reason for the particular results related to this oil.

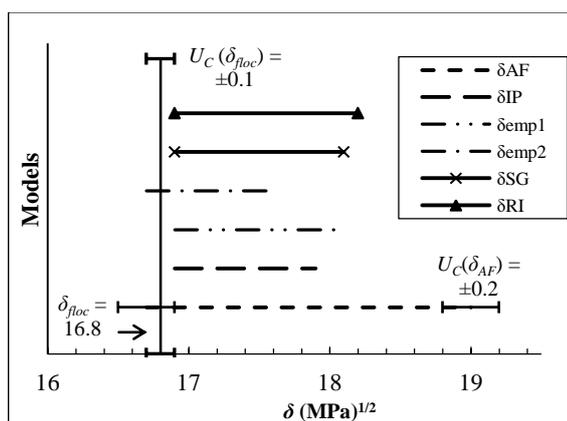
Oil D has a much higher aromatic content than oils A, B and C. From SARA composition (Table 1), it can be seen that this oil has 26.8% in mass of resins and asphaltenes, which have large systems of fused aromatic rings. The atomic hydrogen-to-carbon ratios of resins and asphaltene are quite similar to those presented by benzene or toluene (Leyva et al. 2013), which reinforces the high aromaticity of these species. In addition, the aromatic fraction composes 21.7% in mass of oil D. Consequently, aromatic, resin and asphaltene fractions represent almost 50% of all species of oil D according to SARA composition.

Thus, based on Section 3.2 (discussions related to 1-methylnaphthalene and Fig. 2), when  $C_{aromatic}-C_{aromatic}$  interaction is relevant the best approach is to consider  $\delta \approx \sqrt{\pi}$ . In fact, the “aromatic effect”, which causes the  $\delta_{HD}/\sqrt{\pi}$  ratio to remain close to unity, seems to be closely related to oil D. If this is assumed, the solubility parameter of oil D from internal

pressure approach is equal to  $18.5 \text{ MPa}^{1/2}$ . This value seems to be more coherent and it is quite similar to the benchmark  $\delta_{AF}$ .

Further analysis was made from the experimental compatibility tests described in Section 2.1. From this procedure it was verified that all binary mixtures of crude oils A to D were classified as stable, i.e., no asphaltenes flocs were identified by optical microscope in any binary mixtures at any proportion. Therefore, oils A to D should not have solubility parameters below of the asphaltenes flocculation parameter ( $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Figure 4 shows the range of predicted solubility parameter of binary mixtures related to oils A to D obtained from  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$ ,  $\delta_{RI}$  and  $\delta_{SG}$  as a function of the experimental flocculation parameter of Brazilian asphaltenes reported by Santos (2017a).

Figure 4 - Predicted range of solubility parameter related to binary mixtures of oils A to D from  $\delta_{AF}$ ,  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$ ,  $\delta_{emp2}$ ,  $\delta_{RI}$  and  $\delta_{SG}$ .  $U_C(\delta_{floc})$  and  $U_C(\delta_{AF})$  are combined uncertainties for experimental  $\delta_{floc}$  and  $\delta_{AF}$  reported by Santos et al. (2017 a).



The results found in Figure 4 are important since our previous studies (Santos et al. 2017b) showed that although many methods are able to provide typical values of  $\delta_{oil}$ , most of them are not able to lead to good predictions of asphaltene stability from oil compatibility models based on solubility parameter data. Therefore,  $\delta_{IP}$ ,  $\delta_{emp1}$  and  $\delta_{emp2}$  join to a select group of models that are able to provide good predictions of  $\delta_{oil}$  and at the same time lead to good predictions of asphaltene stability, as showed by Santos et al. (2017b).

Finally, it is worth pointing out that the solubility parameters predicted from the internal pressure have several advantages over the other models, such as: (i) these properties have the same phenomenological basis (both infer on the forces of molecular cohesion); (ii) the relationship between them is valid for any condensed fluid in which the dispersion forces are the majority; (iii) internal pressure can be obtained only from single-phase properties; (iv)

the prediction of pressure effect on the solubility parameter can be obtained from the thermal expansion and isothermal compressibility coefficients in a formal way (Eq. 7); ( $v$ ) speed of sound and density data can be measured even in pipes using robust and accurate equipment that operates well under hostile conditions allowing information on the stability of fluids, even in transport and flow of oil fluids, and ( $vi$ ) based on simplification of internal pressure expression it is possible to obtain reliable models based on two-parameter potential energy relation.

#### 4 - CONCLUSION

The solubility parameters of four Brazilian crude oils obtained through their internal pressures were compared with a pseudo-experimental reference method. These two approaches presented good agreement for the less aromatic oils A, B and C. However, for oil D (highest aromatic oil) the solubility parameter based on internal pressure presented a deviation of 1.1 MPa<sup>1/2</sup> related to the reference value. We assumed that this deviation could be explained from the particular behavior between  $\delta_{HD}$  and  $\sqrt{\pi}$  showed by pure aromatic hydrocarbons. Moreover, both oil compatibility and asphaltene stability were properly predicted via internal pressure. The consistency of the two simple empirical models proposed in this study was also verified by the adequate prediction of solubility parameters and asphaltene stability. Thus, these results demonstrate that the correlating pair ( $u, \rho$ ) is able to characterize the solubility parameter of hydrocarbons and Brazilian crude oils from two-parameter potential energy relation. Moreover, it was demonstrated that the new models proposed by this study have superior performances to predict solubility parameter even under molecular asymmetry and at different temperatures than two other models based on specific gravity and refractive index data.

## 5 - REFERENCES

Amoros J.; Solana J. R.; Vilar E. Behaviour of the internal pressure of liquids in accordance with variations in temperature, volume and cohesive energy density, *Mat. Chem. Phys.*, v. 10, p. 557-578, 1984.

Allen G.; Gee G.; Wislon G.J. Intermolecular forces and chain flexibility in polymers: Internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids. *Polymer*, v. 1, p. 456-466, 1960.

Andersen S. I. Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 13, p. :315-22, 1999

Barton A. F. M. Solubility Parameters. *Chem. Rev.*, v. 75, p. 732-756, 1975.

Becker J. R. Crude oil waxes, emulsions and asphaltenes. Oklahoma: Penn Well; 1997.

Benson G. C.; Halpin C. J. Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities of binary mixtures of n-octane with each of the hexane isomers at 298.15 K. *Can. J. Chem.*, v. 65, p. 322, 1987.

Bolotnikov M. F.; Neruchev Y. A.; Melikhov Y.F.; Vyacheslav N. Vervevko V. N.; Vervevko M. V. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 1095-1098, 2005.

Bolotnikov M. F.; Yuriy A. Neruchev YA. Temperature Dependence of the speed of sound of nonane + 1-chlorononane in the range of (293.15 to 423.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 1492-1493, 2007.

Correra S.; Merlini M.; Lullo A. D.; Garcia D. M.. Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9307-9315. 2005

Daridon, J. L.; Lagourette, B. Ultrasonic velocity of liquid tridecane and tetradecane as a function of temperature and pressure. *High Temperatures - High Pressures*, volume v. 32, p. 83-87, 2000.

Dutour, S.; Daridon, J. L.; Lagourette, B. Pressure and Temperature Dependence of the Speed of Sound and Related Properties in Normal Octadecane and Nonadecane. *Int. J. Thermophys.*, v. 21, p. 173-184, 2000.

Dutour, S.; Daridon, J. L.; Lagourette, B. Speed of sound, density, and compressibilities of liquid eicosane and docosane at various temperatures and pressures. *High Temperatures - High Pressures*, v. 33, p. 371-378, 2001.

Gawrys, K. L., Blankenship, G. A., Kilpatrick, P. K. On the distribution of chemical properties and aggregation of solubility fractions in asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 20, p. 705-714, 2006.

Hildebrand J. H; Wakeham H. R. R.; Boyd, R. N. The Intermolecular potential of mercury. Citation: *J. Chem. Phys.*, v. 7, p. 1094-1096, 1939.

Hildebrand J. H.; Scott R. L. The solubility of nonelectrolytes. New York: Reinhold; 1950.

Hildebrand J. H.; Wood S. E. The Derivation of Equations for Regular Solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 1, p. 817-822, 1933.

Khasanshin, T. S.; Poddubskij, O. G.; Shchamialiou, A. P.; Samuilov, V. S. The thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-hexadecene. *Fluid Phase Equilib.*, v. 245, p. 26-31, 2006.

Khasanshin, T. S.; Samuilov, V. S.; Shchemelev A. P. Speed of sound in n-hexane, n-octane, n-decane, and n-hexadecane in the liquid state, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, v. 81, p. 760-765, 2008.

Korotkovskiy, V. I.; Lebedev, A. V.; Ryshkova, O. S.; Neruchev, Y. A. Ultrasonic investigations of liquid high molecular paraffin on the curve liquid-vapor equilibrium. XXIV Session of the Russian Acoustical Society Saratov, September 12-15, 2011.

Lagemann, R. T.; McMillan D. R.; Woolsey, M. Ultrasonic Velocity in a Series of 1-Olefins. *J Chem Phys.*, v. 16, p. 247-249, 1948.

Leyva, C.; Ancheyta, J.; Berrueco, C.; Millán, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel Process. Technol.*, v. 106, p. 734-738, 2013.

Laux, H.; Rahimian, I.; Butz, T. Theoretical and Practical Approach to the Selection of Asphaltene Dispersing Agents. *Fuel Process. Technol.*, v. 67, p. 79-89, 2000.

Maloney D. P.; Prausnitz J. M. Thermodynamic properties of liquid polyethylene. *J. Polym. Sci.*, v. 18, p. 2703-2710, 1974.

Miyake, Y.; Bessières, D.; Plantier, F.; Ushiki, H.; Boned, C. The study of stereoisomerism influence on speed of sound, isentropic compressibility and heat capacity: application to cis-decalin and trans-decalin. *J. Thermal. Anal. Calorim.*, v. 91, p. 347-354, 2008.

Mosteiro, L.; Casás, L. M.; Legido, J. L. surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture {diethyl carbonate + p-xylene + decane}. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 41, p. 695-704, 2009.

Olmos, R. G.; Iglesias, M.; Goenaga, J. M.; Resa, J. M. Influence of Temperature on Thermodynamic Properties of Methyl t-Butyl Ether (MTBE) + Gasoline Additives. *Int J Thermophys.*, v. 28, p. 1199-1227, 2007.

Oswal S. L.; Maisuria M. M.; Garda R. L. Speeds of sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of cycloalkanes, alkanes and aromatic hydrocarbons at 303.15 K. II. Results for cycloalkanes + aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Liq.* v. 109, p. 155-166, 2004.

Paredes M. L. L.; Reis R. A.; Silva A. A.; Santos R. N. G.; Santos G. J. Densities, sound velocities, and refractive indexes of tetralin + n-hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 4076-4082, 2011.

Paredes M. L. L.; Reis R.A.; Silva A. A.; Santos R. N. G.; Santos G. J.; Ribeiro M. H. A.; Ayres P. F. Thermodynamic modeling and experimental speeds of sound, densities, and refractive indexes of (tetralin + n-dodecane). *J. Chem. Thermodyn.*, v. 54, p. 377-384, 2012 b.

Paredes M. L. L.; Reis R.A.; Silva A. A.; Santos R. N. G.; Santos G. J.; Ribeiro M. H. A.; Ximango P. B. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin +n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 45, p. 35-42, 2012 a.

Plantier F.; Daridon, J. L. Speed of Sound of 2-Methylpentane, 2,3-Dimethylpentane, and 2,2,4-Trimethylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 2077-2081, 2005.

Prak D. J. L.; Cowart J. S.; Trulove P. C. Density, Viscosity, speed of sound, bulk modulus, and surface tension of binary mixtures of n-heptane + 2,2,4-Trimethylpentane at (293.15 to 338.15) K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 59, p. 3842-3851, 2014.

Prak D. J. L.; Alexandre S. M.; Cowart JS. .; Trulove P. C. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, surface tension, and flash point of binary mixtures of n-dodecane with 2,2,4,6,6- pentamethylheptane or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. *J. Chem. Eng. Data*, v. 59, p. 1334-1346, 2014.

Ramos A. C. S.; Rolemberg M. P.; Moura L. G. M.; Zilio E. L., Santos M. F. P., González G. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 102, p. 36-40, 2013.

Gama R. Personal communication, 2014.

Riazi, M. R. Characterization and properties of petroleum fractions, first ed. ASTM International Standard Worldwide, Philadelphia, 2005

Santos D. C.; Filipakis S. D.; Rolemberg M. P.; Lima E. R.; Paredes M. L. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. *Fuel*, v. 199, p. 606-615, 2017.

Touriño A.; Hervello M.; Moreno V.; Iglesias M.; Marino G. Thermodynamics of binary mixtures of aliphatic linear alkanes (C6–C12) at 298.15 K, *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*, v. 42, p. 37-51, 2004.

Verdier S.; Andersen S. I. internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilib.*, v. 231, p. 125-137, 2005.

Verdier S.; Duong D.; Andersen S. I. Experimental determination of solubility parameters of oils as a function of pressure. *Energy Fuels*, v. 19, p. 1225-1229, 2005.

Wang J. X.; Buckley J. S. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy Fuels*, v. 15, p. 1004 - 1012, 2001.

Wiehe, I. A.; Kennedy, R. J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. *Energy Fuels*, v. 14, p. 56-59, 2000.

**APÊNDICE G:** Parâmetros utilizados para ajuste da equação de estado cúbica e equações utilizadas para generalização do modelo

Tabela G1 - Parâmetros utilizados para o ajuste do modelo individualmente para cada substância a partir das Equações 4.18 e 4.19 referentes aos resultados reportados na Tabela 15

Substância	Parâmetros								
	$\varepsilon$	$b_{1,1}/10^2$	$b_{1,2}/10^2$	$b_{2,1}/10^3$	$b_{2,2}/10^2$	$a_1$	$a_2/10^2$	$a_3/10^2$	$a_4/10^2$
Dodecano	8,710	6,055	-5,224	4,834	-7,191	13,490	-0,785	1,985	-1,807
Tetradecano	11,030	3,464	-2,929	4,557	-6,419	15,300	-0,837	1,990	-1,703
Pentadecano	12,000	1,068	-0,867	3,719	-4,669	15,840	-0,764	1,606	-1,220
Hexadecano	12,690	1,664	-1,364	4,126	-5,401	16,490	-0,833	1,835	-1,461
Heptadecano	13,320	0,872	-0,700	3,660	-4,452	16,750	-0,780	1,583	-1,164
Octadecano	13,850	0,832	-0,666	3,681	-4,451	16,980	-0,787	1,594	-1,171
Nonadecano	14,660	0,816	-0,650	3,690	-4,460	18,180	-0,837	1,681	-1,222
Eicosano	15,150	0,716	-0,567	3,560	-3,716	19,020	-0,897	1,838	-1,360
Docosano	16,560	0,716	-0,567	3,670	-4,329	20,100	-0,925	1,842	-1,321
Benzeno	5,130	3,099	-2,665	3,918	-5,901	8,570	-0,460	1,052	-0,852
Tolueno	5,550	1,626	-1,366	3,680	-5,134	8,990	-0,462	1,025	-0,816
Etil-benzeno	5,740	0,935	-0,777	3,418	-4,456	9,570	-0,464	0,966	-0,717
P-xileno	6,130	0,991	-0,820	3,456	-4,491	9,500	-0,475	1,031	-0,812
Ciclohexano	4,470	9,057	-8,038	4,714	-7,832	5,550	-0,284	0,597	-0,370
Tetralina	7,620	0,451	-0,352	3,272	-3,713	12,710	-0,582	1,123	-0,773

As Equações G1 a G9 mostram as expressões utilizadas para generalização da equação de estado cúbica demonstrada na Seção 4.4.4.

$$\varepsilon = k_1 \cdot 10^2 \exp(k_2 \cdot Z_{c,i}) \quad (G1)$$

$$b_{1,2} = k_3 \cdot 10^{-6} T_{c,i}^4 + k_4 \cdot 10^{-3} T_{c,i}^3 + k_5 T_{c,i}^2 + k_6 \cdot 10^3 T_{c,i} + k_7 \cdot 10^5 \quad (G2)$$

$$b_{1,1} = k_8 \cdot 10^{-6} b_{1,2}^2 + k_9 b_{1,2} + k_{10} \cdot 10^2 \quad (G3)$$

$$b_{2,i} = k_{11} \cdot 10^3 \sigma_i^2 + k_{12} \cdot 10^4 \sigma_i + k_{13} \cdot 10^3 \quad (\text{G4})$$

$$b_{1,i} = k_{14} \cdot 10^3 \sigma_i^2 + k_{15} \cdot 10^4 \sigma_i + k_{16} \cdot 10^3 \quad (\text{G5})$$

$$a_1 = k_{17} Z_{c,i}^2 + k_{18} Z_{c,i} + k_{19} \quad (\text{G6})$$

$$a_2 = k_{20} Z_{c,i}^2 + k_{21} \cdot 10^3 Z_{c,i} + k_{22} \quad (\text{G7})$$

$$a_3 = k_{23} \cdot 10^{-3} a_2^2 + k_{24} a_2 + k_{25} \quad (\text{G8})$$

$$a_4 = k_{26} \cdot 10^{-3} a_3^2 + k_{27} a_3 + k_{28} \quad (\text{G9})$$

Na Tabela G2 são encontrados os parâmetros  $k_i$  referentes às Equações G1 a G9.

Tabela G9 - Parâmetros  $k_i$  referentes às Equações G1 a G9.

$k$		$k$		$k$	
1	7,299312	11	21,6317	20	-617,965
2	-18,8535	12	-0,23211	21	0,79871
3	-2,50921	13	-9,21469	22	-198,965
4	7,048237	14	-26,4363	23	-9,29403
5	-7,43031	15	-0,82606	24	-1,5002
6	3,493175	16	9,673544	25	49,23728
7	-6,21049	17	265,7983	26	79,36137
8	80,92402	18	-274,041	27	-13,4566
9	-0,89966	19	58,94329	28	484,1206
10	1,151423				