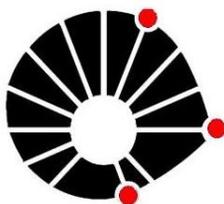


UNICAMP

OSCAR JAVIER CELIS ARIZA

**“DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE FRAÇÕES PESADAS E ULTRA PESADAS DE PETRÓLEO
UTILIZANDO RADIAÇÃO LASER DE CO₂”**

**Campinas
2012**



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS-UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA-FEQ**

OSCAR JAVIER CELIS ARIZA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
DE FRAÇÕES PESADAS E ULTRA PESADAS DE PETRÓLEO UTILIZANDO
RADIAÇÃO LASER DE CO₂**

Orientador: *Prof. Dr. Rubens Maciel Filho*

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO
DEFENDIDA PELO ALUNO OSCAR JAVIER CELIS ARIZA, E ORIENTADA
PELO PROF.DR. RUBENS MACIEL FILHO

Assinatura do Orientador

Campinas, São Paulo, Brasil.

Dezembro de 2012.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C33d Celis Ariza, Oscar Javier
Desenvolvimento do processo de craqueamento
térmico de frações pesadas e ultra pesadas de petróleo
utilizando radiação laser de CO₂ / Oscar Javier Celis
Ariza. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Rubens Maciel Filho.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Craqueamento. 2. Laser de CO₂. 3. Petróleo. 4.
Propriedades termofísicas. 5. Radiação. I. Maciel Filho,
Rubens, 1958-. II. Munhoz, André Luiz Jardim. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Development of thermal cracking process of heavy and ultra heavy
petroleum fractions by laser of CO₂

Palavras-chave em Inglês: Cracking, Laser of CO₂, Petroleum , Thermophysical properties,
Radiation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Rubens Maciel Filho, Ana Clélia Ferreira, Otavio Cavalett, Paula
Sbaite Duarte dos Santos, Rodrigo Alvarenga Rezende

Data da defesa: 05-12-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Oscar Javier Celis Ariza e aprovada em 05 de Dezembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Dra. Ana Clélia Ferreira (titular)



Dr. Otavio Cavalett (titular)



Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos (titular)



Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende (titular)

***“A mis padres por su gran amor, mis hermanos Jinet, Sergio y Paulita
y a mis hermosos sobrinos Danielita y Thiago Fernando
quienes son mi gran inspiraci3n”***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por ter iluminado meus caminhos para o cumprimento desta grande meta.

Aos meus pais, Mery e Gonzalo, por todo o amor e apoio. À minha irmã Jinet por me ensinar a lutar por nossos sonhos, aos meus irmãos Sergio Fernando e Paula Juliana por seu amor e serem presentes na minha vida. Aos meus pequenos sobrinhos Danielita e Thiago Fernando por serem essa luz que me motiva continuar em frente. À minha família, Celis e Ariza, por seu amor incondicional.

Gostaria de agradecer ao Professor Rubens Maciel Filho pela orientação e por ter me dado esta oportunidade acadêmica e profissional.

À FAPESP por seu financiamento no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Aos Doutores André Luiz Jardini, Paula Sbaite Duarte dos Santos e Laura Plazas Tovar por sua colaboração científica no desenvolvimento da tese.

Ao Dr. Rafael Silva Dias por seu grande apoio, pelos conselhos profissionais e por esse companheirismo contínuo.

A minha prima Laura Jimena por sua companhia e por sua coragem em deixar nossas famílias para continuar com nosso processo acadêmico.

Aos meus grandes amigos por fazerem valer essa palavra maravilhosa chamada “amizade”: Luisa Fernanda, José Fernando, Natalia Parada, Anderson, Laurita Plazas, Yurani, Karina, Carito, Pastel, Laura Garzón, Marcele Passos, Jaiver, Olguita, Giselle, Hencho, Lia, Ruben, La mona, Fernando Alexandre, Urbanito, Sergio Villalba, Rodrigo Jensen, Dr. Eduardo Figueiredo, Dra. Fernanda Ramos, Matheus Martini, Jorginho, Kevin, Maria Isabel, Cecilia Gianoni, Nívea e especialmente ao meu grande amigo Miguelito Chavez.

Ao pessoal do grupo de pesquisa do LOPCA/LPDS por seu companheirismo.

RESUMO

O potencial aproveitamento dos resíduos de petróleo obtidos por destilação atmosférica ou a vácuo têm estimulado a procura de novos processos com a finalidade de transformar estas frações de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor, tais como a gasolina e o GLP. O craqueamento térmico (viscorredução, coqueamento retardado) ou craqueamento catalítico (FCC, hidrocraqueamento) fazem parte deste grupo de processos amplamente utilizados em todo o mundo.

Contudo, um dos desafios é procurar novas técnicas que facilitam a produção destas frações de alto valor, a partir de resíduos que atualmente não têm sido aproveitados para esta finalidade. Uma das desvantagens nos processos convencionais refere-se ao elevado consumo de energia para chegar à temperatura inicial das reações de quebra dos hidrocarbonetos. Porém, uma nova técnica rápida de craqueamento térmico destas frações foi desenvolvida e avaliada. A técnica proposta consistiu na utilização de sistema laser de CO₂ e *scanner* óptico de varredura para focalização do feixe de laser diretamente no resíduo de petróleo com a finalidade de quebrar quimicamente os hidrocarbonetos por meio da energia térmica (aquecimento) gerada pela interação laser/petróleo.

Sendo assim, nesta Tese, foi realizado um estudo experimental e de simulação para avaliar as melhores condições de operação do laser (potência, velocidade de varredura e número de varreduras) que permitam um melhor ganho na seletividade dos produtos. Testes experimentais foram desenvolvidos para um resíduo atmosférico chamado ETA e um de seus resíduos obtido pela destilação molecular. Particularmente, foram avaliadas as concentrações da fração gasosa (C₁-C₄, CO, CO₂ e H₂), fração líquida (gasóleo atmosférico, leve, pesado e super pesado) e a distribuição da massa molar dos produtos. Na avaliação da técnica foi feita uma prévia caracterização termofísica dos resíduos (por meio de dados experimentais ou modelos empíricos) para a simulação da melhor distribuição de temperatura do laser na superfície e no interior do material, desenvolvida na plataforma comercial computacional ANSYS CFX 13.0[®].

Finalmente, a partir dos dados de simulação e experimentais foi possível obter uma maximização da concentração do gasóleo atmosférico e leve (10 e 2 vezes a mais em comparação à amostra não-irradiada, respectivamente), além de uma minimização da fração de gasóleo pesado. Resultado obtido no ponto ótimo de operação do laser a uma potência de 41,5W, velocidade de varredura 0,6 m/s e número de varreduras de 8. A máxima conversão do resíduo molecular ETA obtido por craqueamento via laser de CO₂ foi alcançada em 25%, mas em curtos instantes de tempo e pressão atmosférica. Segundo o grau de conversão, a nova técnica de craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo por radiação laser pode ser classificada como uma técnica de craqueamento por viscorredução.

Palavras-chaves: Craqueamento térmico, Laser de CO₂, Fração de petróleo, Caracterização termofísica.

ABSTRACT

A better use of petroleum residues obtained by atmospheric or vacuum distillation has stimulated the research for new processes in order to transform these fractions of low commercial value into high value products, such as gasoline and LPG. The thermal cracking (viscobreking, delayed coking) or fluid catalytic cracking (FCC, hydrocracking) has been part of kind of processes used world widely.

However, the main challenge is to find new techniques that facilitate the production of these high-value fractions. One of the disadvantages in the above processes has been the high energy consumption to reach the initial temperature of the hydrocarbon reactions. For this reason, a new technique of rapid thermal cracking of these fractions was developed.

The technique proposed consists in use a CO₂ laser system with optical scanner to focus and driving the laser beam directly into the petroleum residue in order to crack the hydrocarbons through the thermal energy (heat), which is generated by the laser/petroleum interaction.

Therefore, in this thesis, an experimental and simulation studies to evaluate the best laser operational conditions (laser power, scanning speed and number of scans) were proposed. Experimental tests have been employed for an atmospheric residue called ETA and for one of its residues obtained by molecular distillation. Specifically, the gas fraction yield (C₁-C₄, CO, CO₂ and H₂), liquid fraction yield (atmospheric, light, heavy and super heavy gas oils) and molar mass distribution of the products were determinated. In order to improve the research, a thermophysical characterization of the residues (by experimental data or empirical models) was developed. This part was an important topic to simulate the temperature distribution within the petroleum residue and it was performed by the commercial computational tool ANSYS CFX 13.0®.

It was shown by both simulation and experimental data that a maximization of atmospheric and light gas oil yields (respectively, 10 and 2 times more in comparison with the not irradiated sample) was obtained and further a minimization of heavy gas oil yield. These results have been obtained at the best operational condition of laser of CO₂, such as: power beam 41,5W, scanning speed of 0,6 m/s and number of scans of 8. A maximum conversion of 25% was obtained for the molecular residue ETA but with short time instant atmospheric pressure. Moreover, according to the conversion degree, the new thermal cracking technique of heavy petroleum fractions by laser radiation can be classified near to the viscobreking technique.

Keywords: Thermal cracking, laser of CO₂, petroleum fraction, thermo physical characterization.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO	X
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XVI
NOMENCLATURA.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS DO PROJETO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2.1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 O PETRÓLEO: RESERVAS, COMPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES.....	7
3.1.1 RESERVAS E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NÃO CONVENCIONAL: NO MUNDO E NO BRASIL.....	7
3.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	11
3.1.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	15
3.2 PROCESSAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS	19
3.2.1 PROCESSAMENTO: REFINO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS	19
3.2.2 CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS: TECNOLOGIAS E REAÇÕES.	22
3.3 O FENÔMENO DE RADIAÇÃO	29
3.3.1 A INTERAÇÃO DO ELÉTRON COM A MATÉRIA	30
3.3.2 FONTES DE RADIAÇÃO.....	30
3.4 PROCESSO DE RADIAÇÃO TÉRMICA.....	32
3.4.1 RADIAÇÃO QUÍMICA DE HIDROCARBONETOS.....	33
3.4.2 PERSPECTIVA DO PROCESSO DE IRRADIAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	33
3.4.3 MÉTODO NÃO-CONVENCIONAL DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO	35
3.5 CONCLUSÃO	48
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	51
4.1 INTRODUÇÃO	51
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	54
4.2.1 MATÉRIA PRIMA.....	54
4.2.2 LASER DE CO ₂ : FONTE DE RADIAÇÃO	54

4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMOFÍSICAS DAS FRAÇÕES PESADAS E SUPER-PESADAS DO PETRÓLEO.....	56
4.3.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: DENSIDADE, MASSA MOLAR E GRAU API.....	56
4.3.2	PROPRIEDADE FÍSICO-ÓPTICA: PROFUNDIDADE DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	57
4.3.3	PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS: CAPACIDADE CALORÍFICA, ENTALPIA E CONDUTIVIDADE TÉRMICA. ..	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DA MATÉRIA PRIMA E DOS PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO	60
4.5	CONCLUSÃO.....	61
4.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
5.	<u>CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO USANDO CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</u>	<u>62</u>
5.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	63
5.2	ABORDAGEM COMPUTACIONAL BASEADA NA TERMODINÂMICA CONTÍNUA - ACTC	65
5.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
5.3.1	AMOSTRAS	68
5.3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NO DSC.....	68
5.3.3	CORRELAÇÕES DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	70
5.3.4	ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO.....	72
5.3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.4	CONCLUSÕES.....	80
5.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
6.	<u>ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DAS FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO ETA.....</u>	<u>83</u>
6.1	MÉTODO DE ARRHENIUS.....	84
6.2	MÉTODO DE KISSINGER	84
6.3	MÉTODO DE FREEMAN-CARROLL	85
6.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	85
6.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
6.6	CONCLUSÃO.....	100
6.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
7.	<u>TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC) PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO</u>	<u>102</u>
7.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	102
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
7.3	CONCLUSÃO.....	109
7.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
8.	<u>CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DESTILAÇÃO SIMULADA (SIMDIS) DE ALTA TEMPERATURA POR CROMATOGRAFIA GASOSA....</u>	<u>111</u>

8.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	112
8.1.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	112
8.1.2	TÉCNICA DE HT-SIMDIS GC	113
8.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
8.3	CONCLUSÃO	122
8.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

9. PROJETO, MONTAGEM E CONSTRUÇÃO DA CÂMARA DE REAÇÃO PARA O CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO POR RADIAÇÃO VIA LASER DE CO₂..... 123

9.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	123
9.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
9.3	CONCLUSÃO	130
9.4	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	130

10. ABORDAGEM COMPUTACIONAL PARA O ESTUDO DO PROCESSO CTR DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO 131

10.1	ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	132
10.2	ANÁLISE DA IRRADIAÇÃO EM LASER MODO PULSADO	135
10.2.1	MODELAGEM POR VOLUMES FINITOS	135
10.2.2	PLANEJAMENTO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL.....	136
10.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	145
10.3.1	DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA.....	145
10.3.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	148
10.4	CONCLUSÃO	162
10.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162

11. CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂. 163

11.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	163
11.1.1	PROCEDIMENTO CRAQUEAMENTO A LASER.....	163
11.1.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	165
11.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	168
11.2.1	RESÍDUO ATMOSFÉRICO R	168
11.2.2	RESÍDUO DE VÁCUO R1	175
11.3	CONCLUSÃO	204
11.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204

12. ESTIMATIVA DE BALANÇO DE ENERGIA E ESTUDO COMPARATIVO DO CONSUMO ENERGÉTICO..... 205

12.1	CONSUMO ENERGÉTICO	205
12.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS	208
12.3	CONCLUSÃO	212

12.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	212
13.	<u>CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	<u>213</u>
13.1	CONCLUSÃO GERAL	213
13.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	216

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas, (bilhões de barris)-2011	8
Figura 3.2 Reservas de petróleo por regiões geográficas para os anos 1991, 2001 e 2011.	8
Figura 3.3 Participação, de alguns países, no consumo mundial de petróleo, ano 2011.....	9
Figura 3.4 Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo unidades de Federação, ano 2011.....	10
Figura 3.5 Estrutura química, (a) n-butano e (b) isobutano.....	12
Figura 3.6 Compostos naftênicos: (a) ciclopentano, (b) metil-ciclopentano e (c) etil-ciclopentano	12
Figura 3.7 Compostos aromáticos: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) o-xileno e (d) naftaleno	13
Figura 3.8 Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indole	13
Figura 3.9 Estrutura química do Furano.....	14
Figura 3.10 Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru	14
Figura 3.11 Esquema simplificado do refino de petróleo e seus produtos.....	19
Figura 3.12 Decomposição térmica de hidrocarbonetos.....	21
Figura 3.13 Esquema representativo do processo HEET	36
Figura 4.1 Esquema representando as etapas de desenvolvimento do projeto.....	53
Figura 4.2 Sistema laser de CO ₂ instalado no LOPCA/FEQ.....	55
Figura 4.3 Espectros infravermelhos para os resíduos pesados e super-pesados do petróleo ETA.	58
Figura 5.1 Representação esquemática do sistema DSC de fluxo de calor (Fonte: Marcus e Blaine, 1994.) ..	64
Figura 5.2 Sistema térmico de calorimetria diferencial de varredura DSC, instalado no LOPCA -FEQ.....	70
Figura 5.3 Curva de capacidade calorífica para as frações de petróleo ETA.....	73
Figura 5.4 Curva de entalpia para as frações de petróleo ETA.....	73
Figura 5.5 Comparação de valores de capacidade calorífica por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.	75
Figura 5.6 Comparação de valores de entalpia por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.	76
Figura 5.7 Curva de condutividade térmica para as frações do petróleo ETA.....	77
Figura 5.8 Comparação de valores de condutividade térmica por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.	79
Figura 6.1 Termogramas DSC a elevadas temperaturas para as frações pesadas do petróleo ETA.....	88
Figura 6.2 Ajuste linear do método de Arrhenius dos valores de $\ln(1/q)$ como uma função de T_m^{-1} para os resíduos do petróleo ETA.....	89
Figura 6.3 Ajuste linear do método Kissinger para o cálculo dos parâmetros cinéticos	90
Figura 6.4 Grau de conversão como uma função da temperatura e dos diferentes fluxos de aquecimento para as frações pesadas de petróleo ETA a partir de dados DSC.....	91
Figura 6.5 Ajuste linear do método Freeman-Carroll para o cálculo dos parâmetros cinéticos	92
Figura 6.6 Distribuição dos valores de energia de ativação e ordem de reação para as frações de petróleo. 93	
Figura 6.7 Gráfico Flynn-Wall-Ozawa para as reações de craqueamento para as taxas de aquecimento de 10, 20, 25 e 30 K min ⁻¹ para diferentes graus de conversão.....	96
Figura 6.8 Efeitos da compensação cinética, (a) Dependência da energia de ativação com a conversão e (b) $\ln(A)$ versus E_a	99
Figura 7.1 Cromatógrafo GPC MAX modelo TDA 320 instalado no laboratório LOPCA/LPDS	104
Figura 7.2 Curva de calibração para o sistema SEC/GPC na determinação da distribuição da massa molar.....	105
Figura 7.3 Cromatogramas SEC/GPC para a distribuição de massa molar das diferentes frações do petróleo ETA.....	106
Figura 7.4 Massa molar média das frações pesadas de petróleo obtidas por análise SEC/GPC.....	107
Figura 7.5 Teor de asfaltenos obtidos por SEC/GPC dos resíduos do petróleo ETA.....	108
Figura 8.1 Sistema cromatográfico utilizado para a técnica HT- SimDis GC.....	114

Figura 8.2 Curva de calibração (A), Solvente (B) e gasóleo de referência (C) obtidas por cromatografia gasosa.....	115
Figura 8.3 Curva de calibração por ponto de ebulição obtidas por HT-SimDis GC das frações pesadas de petróleo ETA.....	116
Figura 8.4 Cromatogramas HT-SimDis das frações de petróleo ETA obtidas pelo método GC.....	118
Figura 8.5 Curva de distribuição de ponto de ebulição das frações pesadas do petróleo ETA obtidas por HT-SimDis GC.....	120
Figura 8.6 Análise por grupo de hidrocarbonetos obtidos a partir de dados HT-SimDis GC das frações pesadas do petróleo ETA.....	121
Figura 9.1 Primeiro reator de craqueamento a laser para o processo RTC de frações pesadas de petróleo	124
Figura 9.2 Montagem do sistema RTC.....	126
Figura 9.3 Nova câmara de reação para craqueamento a laser.....	130
Figura 10.1 Esquema simplificado da área de irradiação sobre a amostra de petróleo e seu volume de controle.....	136
Figura 10.2 Pontos de análise de temperaturas obtidas pela simulação.....	138
Figura 10.3 (a) Distribuição de temperatura sobre a superfície do resíduo de vácuo R. (b) Distribuição de temperatura dentro da amostra, corte transversal eixo z. (c) Curva de temperatura para cada ponto de análise vs. Tempo.	148
Figura 10.4 Diagrama de Pareto do planejamento experimental para as respostas T_1 , T_2 e T_3 do resíduo R1.	149
Figura 10.5 Superfícies de resposta do planejamento estrela para as temperaturas de craqueamento	161
Figura 11.1 Montagem do sistema craqueamento a laser para frações pesadas de petróleo.....	164
Figura 11.2 Cromatograma do padrão de mistura de gases	167
Figura 11.3 Comparação do fração mássica para o resíduo R antes e depois da irradiação.....	172
Figura 11.4 Comparação da seletividade para as três condições de irradiação do resíduo atmosférico R ...	173
Figura 11.5 Comparação do teor de abundância de grupo de hidrocarbonetos antes e depois da irradiação do resíduo atmosférico R.....	174
Figura 11.6 Fração mássica do resíduo de vácuo R1 e seus produtos após a irradiação para as diferentes condições de operação.....	180
Figura 11.7 Fração mássica da fração gasosa obtida nas diferentes irradiações do resíduo de vácuo R1....	181
Figura 11.8 Valores de seletividade dos produtos obtidos nas irradiações do resíduo de vácuo R1.....	183
Figura 11.9 Valores de seletividade referente à fração gasosa obtidas em diferentes condições de irradiação do resíduo de vácuo R1.....	184
Figura 11.10 Diagramas de Pareto para as respostas gases, etileno, propano, butano, CO e H ₂	186
Figura 11.11 Diagramas Pareto para as respostas gasóleo atmosférico, gasóleo leve, gasóleo pesado, gasóleo super pesado e conversão.....	189
Figura 11.12 Superfícies de resposta do planejamento completo.....	198
Figura 11.13 Cromatogramas SEC da fração líquida craqueada por radiação laser de CO ₂ para o resíduo R1.	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição química do petróleo por elementos	11
Tabela 3.2	Classificação do Petróleo por o Grau API sugerido por alguns instituições/setores da indústria petrolífera.....	15
Tabela 3.3	Correlações para estimar valores de capacidade calorífica em fase líquida	17
Tabela 3.4	Correlações para estimar valores de condutividade térmica (λ)	18
Tabela 3.5	Relação do tipo de hidrocarboneto com o fator de caracterização	18
Tabela 3.6	Classificação das tecnologias para o processamento de óleos pesados e ou resíduos	22
Tabela 3.7	Severidade do processo de craqueamento térmico.....	23
Tabela 3.8	Comparação dos diversos tipos de craqueamento térmico.....	23
Tabela 3.9	Condições de craqueamento térmico de parafinas	29
Tabela 3.10	Composição da gasolina antes e depois do RTC (óleo parafínico)	40
Tabela 3.11	Composição do óleo viscoso por faixas de temperatura de ebulição (óleo viscoso)	42
Tabela 3.12	Composição da gasolina (até os 100°C de Temperatura de ebulição(T_b)) na carga (óleo viscoso)	42
Tabela 4.1	Temperatura atmosférica equivalente (TAE) do corte pesado de petróleo e seus resíduos super-pesados obtidos pela destilação molecular (Lopes Savioli, 2008).	54
Tabela 4.2	Propriedades físico-químicas dos resíduos pesados e super-pesados	57
Tabela 4.3	Valores de transmitância e profundidade de absorção.....	59
Tabela 5.1	Revisão bibliográfica de equações para o cálculo de propriedades termofísicas.....	62
Tabela 5.2	Resumo dos estudos feitos para a determinação das propriedades térmicas utilizando DSC	64
Tabela 5.3	Funções de distribuição de probabilidade para as propriedades térmicas	67
Tabela 5.4	Propriedades físicas e composição dos resíduos pesados do petróleo ETA.....	68
Tabela 5.5	Funções de distribuição obtida pela abordagem computacional da termodinâmica contínua para as propriedades termofísicas das frações de petróleo	74
Tabela 5.6	Desvio médio dos resultados entre ACTC e correlações com os dados experimentais das propriedades termofísicas dos resíduos de petróleo ETA	78
Tabela 6.1	Temperaturas de craqueamento obtidas por DSC para as frações pesadas do petróleo ETA.....	87
Tabela 6.2	Parâmetros cinéticos obtidos a partir de dados do DSC, método de Arrhenius e Kissinger assumindo reação de primeira ordem.....	92
Tabela 6.3	Parâmetros cinéticos obtidos a partir de dados do DSC, método de Kissinger e Freeman-Carroll assumindo ordem de reação diferente de 1	93
Tabela 6.4	Valores de energia de ativação (E_a) e logaritmo natural do fator pré-exponencial ($\ln A$) obtidos pelo método de FWO.....	97
Tabela 6.5	Parâmetros de compensação cinética e parâmetros da dependência da energia de ativação com o grau de conversão (α) para os resíduos do petróleo ETA	100
Tabela 7.1	Características do set de colunas utilizados no GPC.....	104
Tabela 7.2	Caracterização coloidal dos resíduos do petróleo ETA	106
Tabela 8.1	Padrões comerciais utilizados na técnica HT-SimDis GC	113
Tabela 8.2	Condições do injetor e detector do método utilizado na técnica HT – SimDis GC	114
Tabela 8.3	Faixa de pontos de ebulição para diferentes frações	119
Tabela 8.4	Análise HT – SimDis GC por distribuição de ponto de ebulição verdadeiro para as frações do petróleo ETA	120
Tabela 8.5	Análise HT-SimDis GC por grupo de hidrocarbonetos presentes nas frações pesadas do petróleo ETA.....	122
Tabela 9.1	Primeiro conjunto de condições de irradiação para a identificação dos gases de reação	127
Tabela 9.2	Segundo conjunto de condições de irradiação para a identificação de gases de reação.....	128
Tabela 10.1	Resumo das propriedades usadas na simulação dos resíduos de vácuo do petróleo ETA	136
Tabela 10.2	Níveis das variáveis do planejamento estatístico para os resíduos de vácuo do petróleo ETA ..	137
Tabela 10.3	Características da malha de volume finitos na simulação do resíduo R1.....	139

Tabela 10.4 Densidades de malha, distribuição de temperatura e respostas para os três pontos de temperatura para seis tipos de densidade de malha, resíduo R1.....	140
Tabela 10.5 Matriz do planejamento e resultados da simulação térmica para os resíduos de petróleo ETA	143
Tabela 10.6 Tabela dos efeitos nas respostas de T_1 , T_2 e T_3	150
Tabela 10.7 Tabela ANOVA para as respostas de temperatura T_1 , T_2 e T_3	154
Tabela 11.1 Condições de irradiação para o resíduo atmosférico de petróleo ETA.....	165
Tabela 11.2 Condições do injetor e dos detectores do método utilizado na técnica GC.....	166
Tabela 11.3 Distribuição do ponto de ebulição verdadeiro para o resíduo R antes e depois da irradiação. .	169
Tabela 11.4 Conversão e seletividade do craqueamento térmico por irradiação do resíduo atmosférico R para os ensaios preliminares.....	171
Tabela 11.5 Níveis das variáveis do planejamento experimental.....	176
Tabela 11.6 Matriz do planejamento experimental e respostas (fração mássica e conversão).....	177
Tabela 11.7 Matriz do planejamento experimental e respostas (Seletividade).....	178
Tabela 11.8 Tabela dos efeitos para as respostas (fração mássica e conversão).....	190
Tabela 11.9 Análise de variância (ANOVA) referente aos produtos da irradiação (fração mássica) e conversão.....	193
Tabela 11.10 Equações dos modelos para cada resposta em função das variáveis estudadas.....	194
Tabela 11.11 Caracterização coloidal da fração líquida craqueada por radiação laser de CO_2 do resíduo R1.....	203
Tabela 12.1 Resposta para os termos de α , $[R]$, $[P_d]$ e comparação de $[T_{CTC}=T_{CTR}]$ dos termos do balanço energético.....	209
Tabela 12.2 Estudo comparativo do consumo de energia para o craqueamento térmico convencional e craqueamento térmico por radiação via laser de CO_2 para o resíduo de vácuo R1.....	211

NOMENCLATURA

Gregas

α : grau de conversão.

$F(\alpha)$: função conversiva.

γ : densidade específica.

δ : profundidade de absorção óptica (μm).

$d\alpha/dt$: taxa de reação.

ΔH : calor total da reação.

ΔH_s : variação da entalpia das reações químicas (W/m^3).

λ : condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

ρ : densidade (kg/m^3).

∇T : operador do gradiente de temperatura.

ω : diâmetro do feixe laser (m).

Latinas

A: fator pré-exponencial (min^{-1}).

a^* : parâmetro de compensação cinética ($\text{mol}\ \text{kJ}^{-1}\ \text{min}^{-1}$).

A^* : parâmetro da função de probabilidade exponencial crescente, decrescente e de Boltzmann.

A_s : área do cadinho (m^2).

A_1 , A_2 e A_3 : parâmetros da correlação de Kesler e Lee.

B: Parâmetro da função de probabilidade exponencial crescente, decrescente e de Boltzmann.

b^* : parâmetro de compensação cinética (min^{-1}).

C: parâmetro da função de probabilidade exponencial crescente, decrescente e de Boltzmann.

c_i : massa total das moléculas de comprimento de cadeia i .

C_F : concentração final (mg/mL).
 C_p : capacidade calorífica ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
 C_0 : concentração inicial (mg/mL).
 D : parâmetro da função de probabilidade de Boltzmann.
 D/Dt : derivada convectiva.
 dH/dt : gradiente de entalpia.
 DP : desvio padrão.
 $d_{15,6/15,6}$: densidade a 15,5/15,5 °C.
 dQ/dt : fluxo de calor (W).
 e : carga do elétron.
 E_a : energia de ativação (kJ/mol).
 E_1 : energia de ativação para o início das reações de craqueamento (kJ/molécula).
 E_0 e E_1 : parâmetros da dependência da energia de ativação com o grau de conversão (kJ/mol).
 G : radiação química de saída (moléculas/100eV).
 Gy : gray ($1J \cdot kg^{-1}$).
 H : entalpia (J/kg).
 H_{gen} : geração de calor interno (W/m^3).
 H_{laser} : geração de calor pelo laser (W/m^3).
 H/C : relação hidrogênio carbono.
 $[K]$: matriz de condutividade térmica.
 K_1 : constante de recombinação de radicais para hidrocarbonetos ($m^3/moléculas \cdot s$).
 l : espessura da amostra análise infravermelho (mm).
 M : massa molar (kg/kmol).
 M_i : massa do resíduo de comprimento de cadeia i (kg/kmol).
 M_n : massa molar numérica média (kg/kmol).
 m_v : densidade molecular (moléculas / m^3).
 M_w : massa molar média ponderal (kg/kmol).
 n : ordem de reação.

N_A : número de Avogadro.

P: potência (W).

P_d : fluxo de dose (kGy/s).

PDI: índice de polidispersidade.

Q: calor (kJ/mol).

q_a : taxa de aquecimento (K/min).

Q_t : calor total (kJ/kg).

Q_1 : calor de pré-aquecimento (kJ/kg).

Q_2 : energia absorvida e oriunda do laser (kJ/kg).

Q_3 : energia consumida pelas reações endotérmicas (kJ/kg).

Q_4 : energia transformada em calor das reações iniciais de craqueamento (kJ/kg).

Q_5 : energia do laser dissipada em calor (kJ/kg).

\vec{q} : vetor de fluxo de calor.

K_w : fator de caracterização de Watson.

[R]: concentração de radicais livres (radicais/m³).

R: resíduo atmosférico do petróleo ETA (resíduo pesado).

R_g : constante universal dos gases (J/mol K).

R_s : resistência térmica do disco termoelétrico.

R1: resíduo da destilação molecular (TAE= 414°C).

R2: resíduo da destilação molecular (TAE= 440°C).

R3: resíduo da destilação molecular (TAE= 500°C).

R4: resíduo da destilação molecular (TAE= 673°C).

R5: resíduo da destilação molecular (TAE= 707°C).

R^2 : coeficiente de correlação.

S: fator de forma.

SG: densidade específica.

t: tempo.

T: temperatura (K).

T_b : temperatura ponto de ebulição (K).

T_c : temperatura crítica (K).
 T_{crack} : temperatura de craqueamento (K).
 t_d : dwell time (seg).
 T_m : temperatura máxima ou de craqueamento (K).
 T_r : transmitância.
 T_1 : temperatura no ponto central (K).
 T_2 : temperatura na profundidade de absorção (K).
 T_3 : temperatura no ponto do raio do feixe laser (K).
 V : varreduras.
 V_i : volume irradiado (m^3).
 \vec{v} : vetor velocidade (m/s).
 V_{gas} : volume de gás (mL).
 v_{gas} : vazão de gás de purga (mL/min).
 V_{res} : volume do reservatório (mL).
 V_p : volume de retenção (mL).
 V_s : velocidade de varredura (m/s).
 w_i : fração mássica das moléculas de comprimento i .
 W_r : taxa inicial das reações de craqueamento (s^{-1}).
 x : número inteiro.
 X : direção de galvanômetro de varredura.
 x_s : espessura da amostra em análise DSC (m).
 X_1 : variável codificada para a potência.
 X_2 : variável codificada para a velocidade de varredura.
 X_3 : variável codificada para a varredura.
 y : número inteiro.
 Y : direção galvanômetro de varredura .
 $y_{cal,i}$: dado calculado das propriedades termofísicas.
 $y_{exp,i}$: dado experimental das propriedades termofísicas.

Siglas e abreviaturas

ACTC: Abordagem computacional por termodinâmica contínua.

ADD: Desvio médio absoluto.

AEBP: Ponto de ebulição atmosféricos equivalentes.

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

API: Instituto Americano de Petróleo.

ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais.

CENPES: Centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da PETROBRAS.

CRC: craqueamento térmico a frio.

CTR: craqueamento térmico por radiação.

DSC: calorimetria diferencial de varredura, do inglês Differential Scanning Calorimetry.

ETA: nome fictício de um petróleo brasileiro.

FCC: craqueamento catalítico com leito fluidizado.

FEQ: Faculdade de engenharia química.

FID: detector de ionização de chama.

FWO: método de Flynn-Ozawa-Wall.

GLP: gás liquefeito de petróleo.

GPC: gel permeation chromatography.

HEET: hydrocarbon enhancement electron-beam technology.

HTRC: craqueamento térmico por radiação a elevadas temperaturas.

HT-SimDis GC: destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa.

IR: infravermelho.

LASER: Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação.

LC: cromatografia líquida.

LTRC: craqueamento térmico por radiação a baixas temperaturas.

LPDS: Laboratório de processos de separação.

LOPCA: Laboratório de otimização, projeto e controle avançado.

MECM: modelo de caracterização explícito.

MS: espectroscopia de massa.

PIE: ponto inicial de ebulição.

PFE: ponto final de ebulição.

PVT: relação de pressão-volume-temperatura.

PDF: função de distribuição de probabilidade.

RTC: craqueamento térmico por radiação.

SEC: cromatografia por exclusão de tamanho.

TCC: craqueamento térmico convencional.

TCD: detector de condutividade térmica.

TAE: Temperatura atmosférica equivalente.

TEM: Modo transversal eletromagnético.

VPO: osmometria de pressão de vapor.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS DO PROJETO

As reservas mundiais comprovadas de petróleo, avaliadas pelo Conselho Mundial de Energia, ainda são suficientes para permitir uma base de consumo de médio prazo (54,7 anos) (ANP, 2011). No entanto, grande parte destas reservas estão representadas por petróleos não convencionais, petróleos pesados e super-pesados que dificultam sua exploração e processamento. Esse fato tem estimulado a procura de novos processos de separação para o refino de petróleos não convencionais. Técnicas não convencionais, tais como a destilação molecular potencialmente, podem ser um processo de separação de petróleos pesados que promovem um ganho significativo na qualidade dos produtos operando como uma evaporação sob pressões extremadamente baixas (0,133 Pa) (Batistella, 1996). Além de ser um processo batelada, a destilação molecular surgiu como uma alternativa para avaliar e caracterizar os resíduos atmosféricos e de vácuo, gerando assim, como qualquer outra técnica de refino de petróleos, resíduos pesados e super-pesados, resíduos que posteriormente podem ser processados por outro processo específico, tais como as atuais unidades de craqueamento térmico (viscorredução, coqueamento retardado, coqueamento em leito fluidizado) ou de craqueamento térmico em leito fluidizado (FCC) (Ramani e Keller, 2000).

Os processos convencionais, catalítico ou térmico, requerem catalisadores ou temperaturas extremadamente altas nos equipamentos, respectivamente. Grande parte dos processos de craqueamento térmico utilizam temperaturas de 455°C a 540°C e pressões de 100 a 1000 psi. Pressões baixas (<100 psi) e temperaturas em excesso (>500°C) tendem a produzir hidrocarbonetos com menores massas molares em comparação com operações a altas pressões e temperaturas próximas de 500°C. No entanto, outro fator importante na seletividade dos produtos é o tempo de reação; quanto mais pesado o resíduo maior o tempo de reação é requerido. Em processos de craqueamento catalítico, temperaturas entre 480°C e 565°C, pressões de 10 psi e razão catalisador/óleo de aproximadamente 5,5 são utilizadas (Speight, 2006).

Em relação à seletividade dos produtos, para produzir uma máxima quantidade de produtos leves (temperatura de ponto de ebulição <220°C), condições moderadas em craqueamento térmico convencional (480°C – 515°C), a pressões de 90 psi, devem ser utilizadas (Speight, 2006). Na maximização de dois produtos, nafta de craqueamento ou GLP, objetivo principal da unidade de FCC depende também da severidade operacional. Para a maximização de GLP, o conversor deve ser operado com bastante severidade, ou seja, a alta temperatura de reator (535°C-555°C), elevada razão catalisador/óleo (11,0) e tempo de contato também alto. Se o objetivo é a produção de nafta (gasolina), o conversor deve operar em condições de média severidade, tais como, temperatura moderada no reator (510°C-540°C), média razão catalisador/óleo (6,5) e médio tempo de contato (Abadie, 1997).

Estas duas técnicas convencionais de processamento de óleo pesados são consagradas e utilizadas em muitas plantas de refino de petróleo. No entanto, um dos principais problemas está nas elevadas temperaturas em que os equipamentos têm que operar. Sabe-se que, para que uma determinada temperatura seja atingida, uma certa quantidade de energia tem que ser fornecida. Esta demanda de calor, geralmente é fornecida por diferentes correntes energéticas as quais para alcançar a temperatura desejada representam um gasto energético maior, já que as temperaturas estão na faixa de 500° a 550°C (Abadie, 1997). Além disso, no caso do craqueamento catalítico, há uma necessidade constante de regeneração e reposição dos catalisadores, implicando em custos operacionais elevados, bem como em questões de contaminação dos catalisadores. No craqueamento térmico convencional é requerida frequente manutenção dos trocadores de calor por trabalharem em condições críticas em tempos operacionais normalmente elevados (Ramani et al., 2008), além dos problemas de incrustação que reduzem a campanha do processo. Além destas dificuldades mencionadas são somados outros problemas básicos de refino de hidrocarbonetos e seu processamento, como a diminuição na qualidade de produtos devido ao aumento de carga de petróleos com alto teor de enxofre, exigências de obter produtos em consonância com as restrições

ambientais, elevado gasto energético para operar em condições extremamente críticas e um complexo monitoramento, manutenção e controle do processo (Mirkin et al., 2003).

A demanda por produtos de alto valor agregado derivados do petróleo está aumentando constantemente, enquanto que a demanda de produtos de baixo custo como óleo combustível e hidrocarbonetos pesados tem diminuído. As refinarias têm voltado sua atenção aos processos de conversão de resíduos visando aumentar a produção de derivados valiosos do petróleo. Ao mesmo tempo, as restrições ambientais vêm sendo mais severas, originando, especificações mais rigorosas nos produtos do refino. Estas tendências têm posto em evidência a importância dos processos que convertem frações pesadas de petróleo em derivados leves mais valiosos e que não prevêm a adição de catalisadores ou aquecimentos térmicos em fornos de grande porte.

A técnica de radiação de hidrocarbonetos utilizando uma ampla variedade de fontes de irradiação (nêutrons, elétrons, raios gama, partículas beta e produtos de fissão) aparece como uma alternativa de processamento de petróleos e está sendo empregada desde os anos 70 como parte de investigação entre as melhores empresas e centros de pesquisa do mundo. O processo mais recente utilizado para o craqueamento de petróleos pesados e viscosos é a tecnologia "*Hydrocarbon enhancement electron-beam technology*" (HEET). Esta tecnologia permite a ruptura das cadeias de hidrocarbonetos sob diferentes condições de radiação, utilizando, como fonte, um acelerador linear de elétrons. Frações de petróleos altamente aromáticas, de baixo teor parafínico e alto teor de enxofre foram processadas. Doses de absorção entre 2 e 5 MeV foram empregadas, obtendo assim elevada quantidade de fração de GLP, fração gasosa e, na gasolina, uma boa qualidade na octanagem. Faixas de temperaturas que cobrem desde a temperatura ambiente até temperaturas de aproximadamente 470 °C são utilizadas (Zaykin e Zaykina, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta a avaliação de uma nova tecnologia de craqueamento rápido de resíduos de petróleos pesados e super pesados, utilizando a

radiação do laser de CO₂ para romper as ligações dos hidrocarbonetos. Como benefícios deste procedimento, tem-se o baixo custo de investimento do laser de CO₂, os baixos custos de operação do sistema laser em comparação com a utilização e regeneração de catalisadores no craqueamento catalítico, fácil adequação para o processamento de óleos pesados e, principalmente, a valorização de resíduos e petróleos superpesados em derivados leves, tais como combustíveis e gasóleos. No entanto, sua maior vantagem encontra-se em que o laser de CO₂ consegue atingir elevadas temperaturas (>400°C) em tempos extremamente curtos (milésimos de segundo) e pressão atmosférica (Xu et al., 2004). Para isso, foi realizado um estudo tanto experimental quanto de simulação do processo térmico de craqueamento rápido utilizando radiação via laser de CO₂. Resíduos pesados e super-pesados obtidos da destilação molecular foram craqueados via laser com a finalidade de obter um ganho significativo para produtos tais como gasóleo atmosférico e leve.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- ✓ O principal objetivo desta Tese foi utilizar a radiação do laser de CO₂ para o craqueamento térmico rápido de petróleos pesados e resíduos super-pesados obtidos da destilação molecular, com a finalidade de se atingir um melhor aproveitamento destas frações e obter assim produtos de elevado valor agregado.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ✓ Estimar as propriedades físico-químicas e termofísicas dos resíduos pesados e super-pesados obtidos da destilação molecular.
- ✓ Caracterizar os resíduos antes e depois da irradiação utilizando cromatografia por destilação simulada (SIMDIS) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC/GPC) para determinar a composição e massa molar, respectivamente.
- ✓ Projetar e construir uma câmara de reação para irradiação das amostras e obter o craqueamento térmico por radiação laser.
- ✓ Otimizar as condições de radiação do sistema laser para obter uma seletividade adequada dos produtos.
- ✓ Simular o processo térmico utilizando a ferramenta computacional ANSYS.
- ✓ Balanço energético

2.1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em treze capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema proposto. No Capítulo 2 são listados os objetivos previstos para a realização deste trabalho.

No Capítulo 3 encontra-se a revisão bibliográfica sobre temas relevantes ao desenvolvimento do projeto.

No Capítulo 4 são descritos os materiais utilizados nos experimentos realizados e as metodologias, bem como os métodos e equipamentos utilizados tanto na análise dos produtos de reação como na caracterização da matéria-prima.

O Capítulo 5 apresenta a caracterização térmica dos resíduos pesados e ultra pesados de um petróleo brasileiro utilizando calorimetria diferencial de varredura.

O Capítulo 6 apresenta a estimativa dos parâmetros cinéticos envolvidos nas reações de craqueamento térmico, dados utilizados para os balanços de energia e também a simulação computacional do processo térmico.

No Capítulo 7 se encontram os dados obtidos para a distribuição da massa molar dos resíduos utilizando a técnica de cromatografia de exclusão de tamanho.

No Capítulo 8 é descrita e discutida a caracterização dos resíduos pesados do petróleo ETA utilizando a técnica de destilação simulada (SimDis) de alta temperatura por cromatografia gasosa.

O Capítulo 9 apresenta o projeto, montagem e construção da câmara de reação para o craqueamento térmico de resíduos pesados utilizando radiação laser de CO₂.

No Capítulo 10 é apresentada a abordagem computacional para o estudo do processo CTR.

O Capítulo 11 reporta os resultados obtidos no craqueamento térmico utilizando o laser de CO₂ para um resíduo pesado e um ultra pesado. A caracterização coloidal também esta reportada neste Capítulo.

No Capítulo 12 encontra-se o estudo da estimativa de balanço de energia em relação ao consumo energético da presente proposta com a técnica convencional de craqueamento térmico.

Por último, o Capítulo 13 apresenta as conclusões gerais do projeto e sugestões para trabalhos futuros.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O PETRÓLEO: RESERVAS, COMPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES.

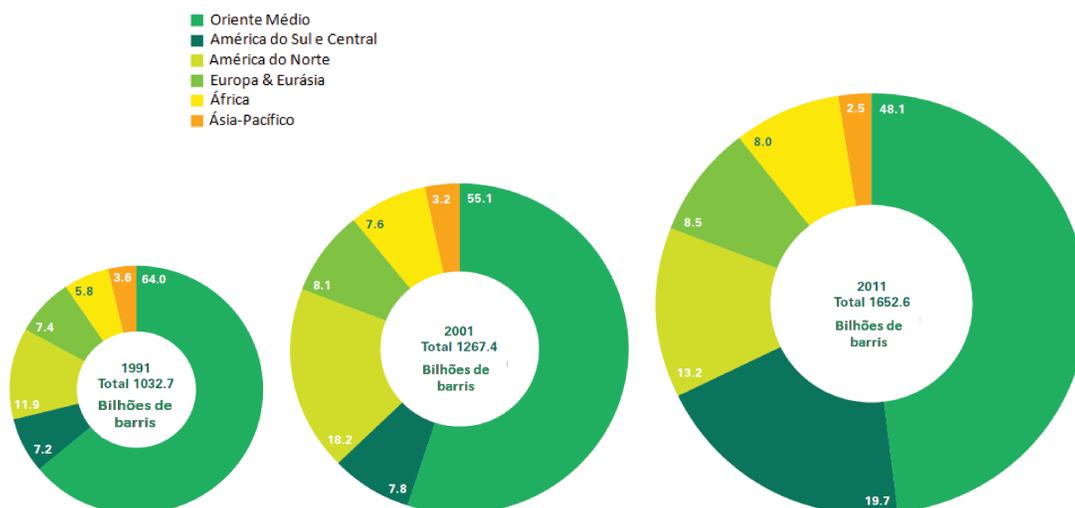
Todo petróleo em estado natural é uma mistura de hidrocarbonetos, que são compostos formados na maioria por átomos de carbono e de hidrogênio. Além de tais hidrocarbonetos, o petróleo contém, em proporções bem menores, compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados, conhecidos como contaminantes. Conhecer a qualidade do petróleo que será destilado, portanto, é fundamental para as operações de refino, pois a sua composição e o seu aspecto variam de forma muito abrangente, segundo a formação geológica do terreno de onde foi extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem. Assim, há petróleos leves, que dão elevado rendimento em nafta e óleo diesel; petróleos pesados, que têm alto rendimento em óleo combustível e petróleos com alto ou baixo teor de enxofre e outros contaminantes etc (Speight, 2006).

3.1.1 RESERVAS E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NÃO CONVENCIONAL: NO MUNDO E NO BRASIL

As reservas comprovadas mundiais de petróleo atingiram a marca de 1,65 trilhões de barris no ano 2011, um crescimento de 1,88% em relação a 2010. O Oriente Médio, região que concentra a maior parte das reservas mundiais, registrou aumento de 3,84%, para 795 bilhões de barris, 48,1% do total, impulsionado pelo acréscimo de 24,43% nas reservas do Iraque (Figura 3.1). A Venezuela seguiu como detentora do maior volume de reservas petrolíferas, com 296,5 bilhões de barris. No entanto, um crescimento para as Américas Central e do Sul também foi apresentado em 0,19%, impulsionado pelo Brasil e pela Colômbia, que viram suas reservas comprovadas crescerem 5,64% e 4,61%, respectivamente (Figura 3.2). A partir das descobertas na área do pré-sal, as reservas comprovadas brasileiras chegam a 15,1 bilhões de barris de petróleo, colocando o Brasil na 14ª posição do ranking mundial (ANP, 2011).



Figura 3.1 Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas, (bilhões de barris)-2011



Fonte: BP Anual Statistical Review 2011

Figura 3.2 Reservas de petróleo por regiões geográficas para os anos 1991, 2001 e 2011.

Em relação à produção de petróleo, o volume de petróleo produzido no mundo em 2011 teve um aumento de 1,33% passando de 82,5 milhões de barris/dia para 83,6 milhões de barris/dia. Por regiões, o Oriente médio deteve a maior produção de petróleo, com 27,7 milhões de barris/dia, 33,1% do total mundial, após um aumento de 9,4% em relação a 2010. Seguidas pela Europa e ex-União Soviética, com 17,3 milhões de barris/dia, 20,7% do total. A América do Norte ocupou o terceiro lugar, com 14,3 milhões de barris/dia ou 17,1% do total, após um aumento de 3%. Finalizando, a produção de óleo nas Américas Central e do Sul apresentou uma alta de 1,2%, impulsionada, principalmente, pelos aumentos na Colômbia (16,2%), no Equador (2,47%) e no Brasil (2,6%). No entanto, o consumo mundial de petróleo teve um aumento de 0,7% em comparação ao ano 2010. Os Estados Unidos continuam sendo os maiores consumidores de petróleo, seguidos pela China e Japão. O Brasil representa 3% do consumo em nível mundial (Figura 3.3) (ANP, 2011).

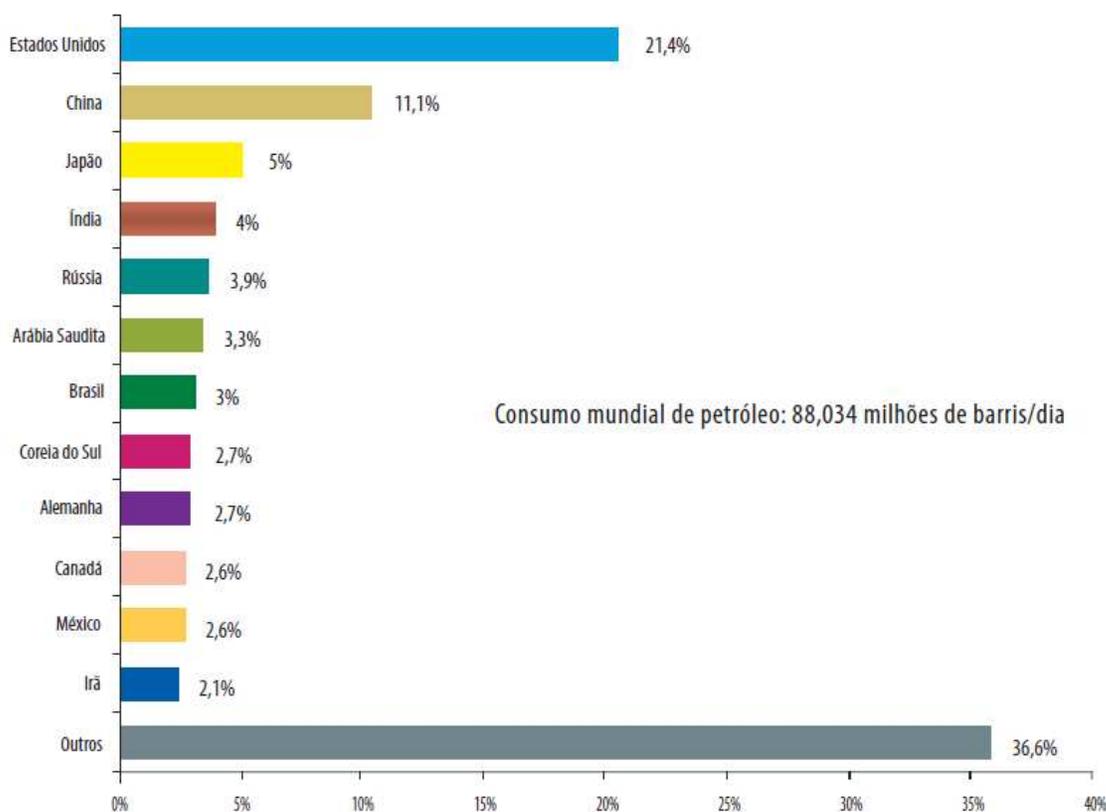
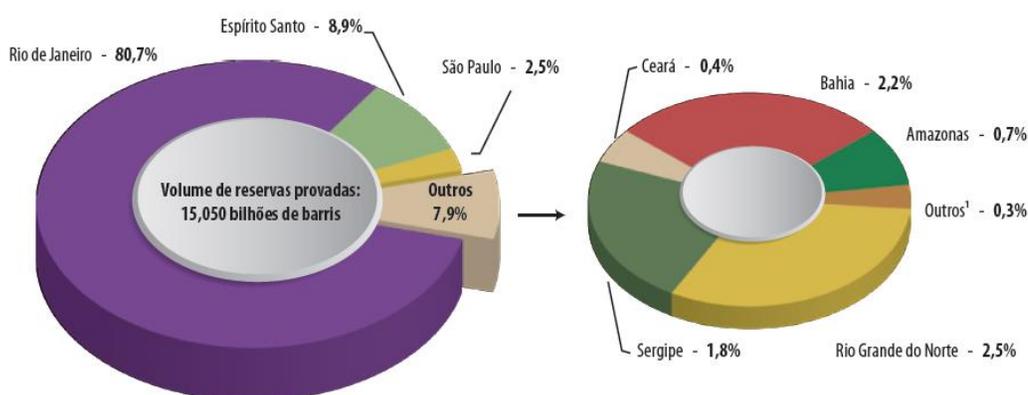


Figura 3.3 Participação, de alguns países, no consumo mundial de petróleo, ano 2011.

No Brasil, as reservas comprovadas de petróleo (convencionais e não convencionais) correspondentes ao ano 2011, reportadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), são 30,1 bilhões de barris. Das reservas nacionais, 93,9% localizam-se no mar, com destaque para o estado do Rio de Janeiro, que possui 85,9% das reservas comprovadas *offshore* (em alto mar) e 80,7% do total (Figura 3.4). Em 2011, a produção nacional de petróleo aumentou 2,5%, ultrapassando a marca de 768,5 milhões de barris, posicionando o Brasil na 13ª colocação no ranking mundial de produtores de petróleo. A produção *offshore* foi a grande colaboradora neste índice de aumento, sendo 91,4% do total da produção nacional. A tendência em aumento será o destaque na produção nacional para o panorama dos próximos 20 anos, devido às descobertas do pré-sal, porém, um grande desafio em relação à exploração e produção, refino e processamento devem ser considerados para cumprir as expectativas em relação ao cenário econômico nacional.



Fonte: Boletim anual ANP, 2011.

Figura 3.4 Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo unidades de Federação, ano 2011

3.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Em geral, o petróleo contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos, grupos aromáticos, parafínicos e naftênicos; com uma composição química generalizada de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre tal como se apresenta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química do petróleo por elementos

Elemento	Teor (% em massa)
Carbono	83,0-87,0
Hidrogênio	10,0-14,0
Nitrogênio	0,1-2,0
Oxigênio	0,05-1,5
Enxofre	0,05-6,0

Fonte: Speight, 2006.

Os hidrocarbonetos têm como fórmula geral C_xH_y , na qual x e y são números inteiros. O hidrocarboneto mais leve é o metano (CH_4), sendo o principal composto do gás natural. Existe uma classificação dos hidrocarbonetos em quatro grupos: parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos (Riazi, 2005).

As parafinas são hidrocarbonetos saturados representadas com ligações simples entre os átomos de carbono, denominados também de alcanos com fórmula C_nH_{2n+2} , sendo n o número de átomos de carbono. Este grupo de hidrocarbonetos está dividido em dois, parafinas normais e isoparafinas. O primeiro grupo consta de alcanos com cadeias de hidrocarbonetos abertas e simples, por exemplo, o metano, etano e butano. O segundo grupo apresenta vários isômeros, ou seja, igual fórmula molecular, mas diferente estrutura, como é o caso do isobutano e o n -butano (Figura 3.5) (Riazi, 2005).

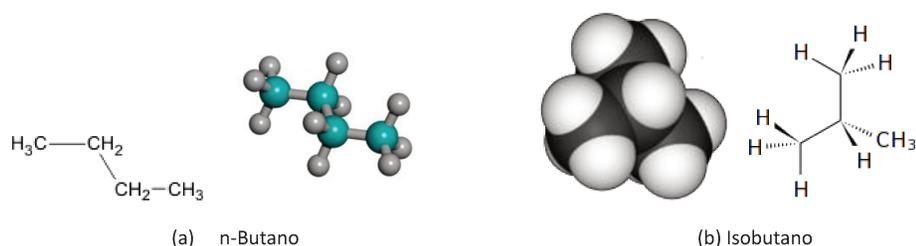


Figura 3.5 Estrutura química, (a) n-butano e (b) isobutano

Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, os quais contêm um ou mais anéis, cada anel com uma ou mais cadeias parafínicas. Os hidrocarbonetos que possuem mais de uma ligação simples (duas ou três) são conhecidos como insaturados ou alifáticos; as olefinas são hidrocarbonetos alifáticos com ligação dupla e os acetilenos com ligação tripla. As maiores quantidades de hidrocarbonetos presentes no óleo cru estão representadas pelos hidrocarbonetos naftênicos, nos quais sua composição pode variar entre 25 e 75%. As frações mais leves obtidas do refino apresentam maior número de naftalenos monocíclicos, como no caso da gasolina que tem como grupos substituídos o ciclopentano e ciclohexano. Os naftalenos policíclicos estão presentes em grande quantidade nas frações pesadas (>350°C) (Speight, 2006). Os três tipos de compostos naftênicos são apresentados na Figura 3.6.

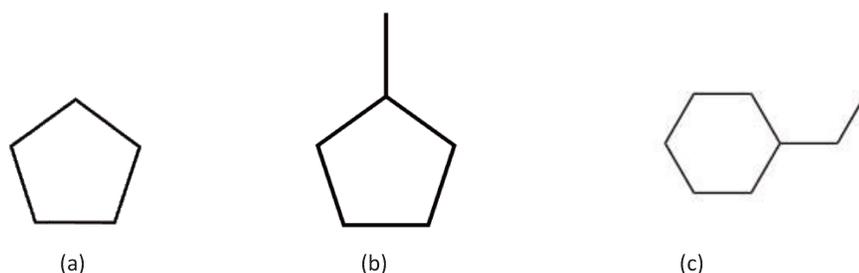


Figura 3.6 Compostos naftênicos: (a) ciclopentano, (b) metil-ciclopentano e (c) etil-ciclopentano

Os compostos aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura principal um ou vários anéis benzênicos. Esta serie de hidrocarbonetos é encontrada em toda mistura de petróleos. O seu nome “aromático” refere-se ao cheiro (ou odor) característico encontrado nestes hidrocarbonetos (Riazi, 2005). A composição de grupos aromáticos

presentes no óleo cru varia entre 15 e 50%. O maior número de componentes aromáticos está presente nas frações pesadas (alto ponto de ebulição) (Speight, 2006). Quatro diferentes tipos de aromáticos são apresentados na Figura 3.7.

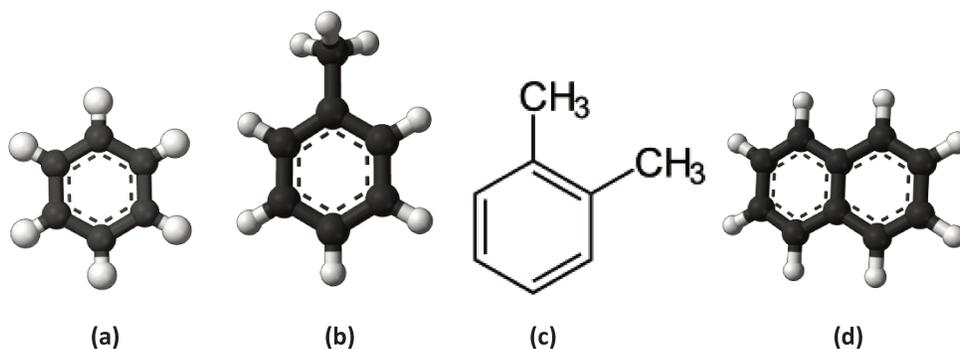


Figura 3.7 Compostos aromáticos: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) o-xileno e (d) naftaleno

As porfirinas são compostos nitrogenados de origem orgânica, os quais estão presentes no petróleo. Estes compostos podem ser craqueados a temperaturas entre 200 e 250°C. O teor de nitrogênio no petróleo pode variar entre 0,02 e 1,5%. O nitrogênio geralmente está presente em compostos cíclicos, o qual pode ser classificado como nitrogênio alcalino (-N- Figura 3.8a) ou neutro (-NH-Figura 3.8b). A presença de nitrogênio é indesejável devido ao envenenamento do catalisador na unidade de craqueamento (Speight, 2006).

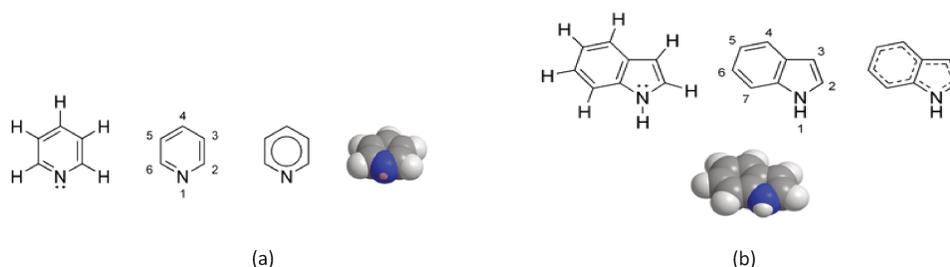


Figura 3.8 Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indole

Continuando com os elementos diatômicos, o petróleo contém compostos oxigenados com um teor entre 0,05 e 3%. Aproximadamente 20% do oxigênio encontram-

se associados aos asfaltenos e resinas, estando presentes em compostos aromáticos e cíclicos como também em éteres, anidridos e furanos (Figura 3.9).

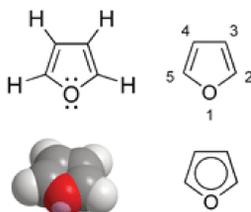


Figura 3.9 Estrutura química do Furano

O enxofre aparece no petróleo (ver Figura 3.10) principalmente em forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou também em mercaptanos (a), tiofenóis (b), tiofeno (c), benzotiofeno (d) entre outros. A quantidade de enxofre no petróleo pode variar entre 0,1 e 5%. A presença de compostos sulfurados não favorece na qualidade dos produtos como a gasolina e o óleo diesel, além de ser um agente poluidor e corrosivo de equipamentos. Porém, eles devem ser minimizados devidos as restrições ambientais.

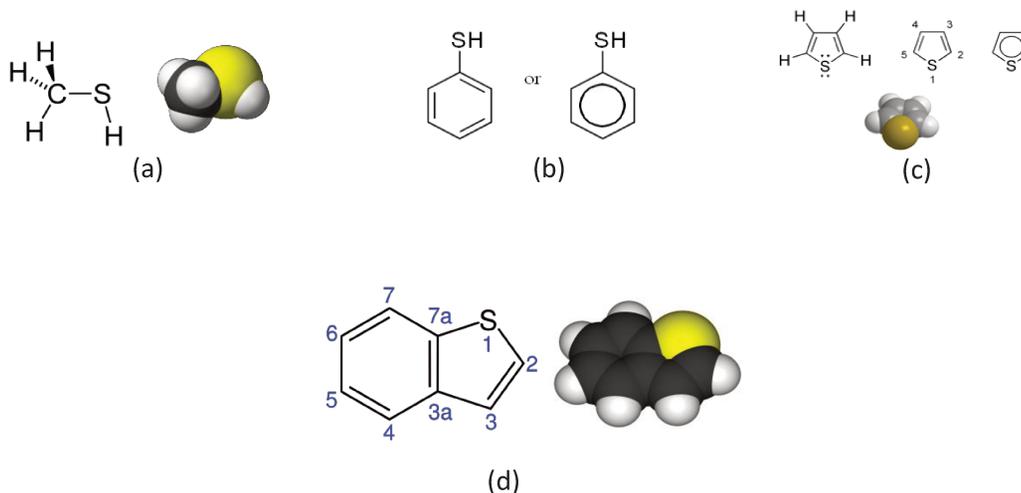


Figura 3.10 Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru

O petróleo também tem presença em menor quantidade de certos metais (0,01-0,04%) tais como vanádio, níquel, zinco, mercúrio, magnésio etc.

3.1.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

As propriedades, tais como densidade, ponto de ebulição, massa molar e índice de refração são chamadas de propriedades físico-químicas. As propriedades como entalpia, capacidade calorífica, calor de vaporização e fugacidade são chamadas de propriedades termodinâmicas. No entanto, viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão e tensão superficial são encontradas na categoria de propriedades de transporte. Porém, em geral todas as propriedades termodinâmicas e de transporte são chamadas de propriedades termofísicas (Riazi, 2005).

Um petróleo pode ser classificado de acordo com a propriedade físico-química que indica seu grau nos seguintes níveis: leve, médio, pesado e super pesado. A correlação que determina esta propriedade é conhecida como grau API:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\sigma_{(15,5^{\circ}C/15,5^{\circ}C)}} - 131,5 \quad 3.1$$

De acordo com a Tabela. 3.2, os óleos crus são classificados em relação ao seu grau API.

Tabela 3.2 Classificação do Petróleo por o Grau API sugerido por alguns instituições/setores da indústria petrolífera.

Órgão	°API (Grau API)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo super-pesado
Alberta Government/Canadá ⁽¹⁾	≥ 34	25-34	10-25	≤ 10
U.S. Department of Energy ⁽²⁾	≥ 35,1	25-35,1	10-25	≤ 10
OPEP ⁽³⁾	≥ 32	26-32	10,5-26	≤ 10,5
Petrobras Offshore ⁽⁴⁾	≥ 32	19-32	14-19	≤ 14
Petrobras Onshore ⁽⁴⁾	≥ 32	18-32	13-18	≤ 13
ANP/Brasil ⁽⁵⁾	≥ 31,1	22,3-31,1	12-22,3	≤ 12

Fonte: (1) Governo do estado de Alberta Canadá.www.gov.ab.ca; (2) Departamento de Energia dos Estados Unidos.www.energy.gov; (3) Organização dos Países Exportadores de Petróleo.www.opec.org; (4) Petróleo Brasileiro S.A.www.petrobras.com.br; (5) Agência Nacional do Petróleo.www.anp.gov.br.

A caracterização de um petróleo é muito importante para o desenho e operação nos equipamentos, assim como no processo na indústria petrolífera. As propriedades termodinâmicas e físicas de um fluido são geralmente calculadas a partir de métodos, tais como equações de estado e relações de pressão-volume-temperatura (PVT) ou correlações que precisam como parâmetro de entrada uma propriedade físico-química (Riazi, 2005).

A determinação de propriedades independentes da temperatura como a densidade específica (SG), grau API e massa molar (M) faz parte da caracterização de um petróleo. A primeira é dependente da temperatura, no entanto, ela é determinada para apenas um ponto de temperatura, por exemplo, sendo de 15,5 °C no cálculo do grau API, porém é considerada independente da temperatura. A densidade específica é um parâmetro de caracterização que permite determinar outras propriedades, tais como constantes críticas, viscosidade, condutividade térmica entre outras. A massa molar também é utilizada para caracterizar petróleos e permite prever a composição e outras propriedades físicas (Riazi, 2005).

Por outro lado, propriedades dependentes da temperatura como densidade, capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica são usadas como parâmetros de caracterização. Estas propriedades são necessárias para o projeto de equipamentos, tais como trocadores de calor e condensadores, desenvolvimento do balanço de energia e estudo energético referente à transferência de calor, entre outros (Riazi, 2005).

A entalpia (H), conforme definida, engloba em si não apenas a energia interna de um sistema, mas também a energia armazenada no conjunto sistema-vizinhança, que pode ser absorvida pelo sistema via trabalho ou pode ser extraída na forma de calor a partir do referido sistema. A entalpia assim como a capacidade calorífica são necessárias nos cálculos de transferência de calor para reportar a quantidade de calor necessária para aquecer (ou resfriar) uma unidade de matéria de uma temperatura a outra. Esta pode ser

facilmente obtida de dados de capacidade calorífica por integração gráfica ou por uma equação empírica como da Equação 3.2 (Speight, 2006):

$$H = \frac{1}{\rho(0,388 + 0,000225 \cdot T^2 - 12,65)} \quad 3.2$$

Tovar et al. (2012) estudou certas correlações para determinar propriedades termofísicas, as quais são apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, para determinar a capacidade calorífica e condutividade térmica, respectivamente.

Tabela 3.3 Correlações para estimar valores de capacidade calorífica em fase líquida

Fonte	Correlação	Dado de entrada	Faixa de operação	Equação
Watson e Nelson (1933)	$C_p = (10^3)(0,28299 + 0,23605K_w)$ $\times \left[0,645 - 0,05969(SG) + 2,32056 + 0,94752(SG) \left(\frac{T}{1000} - 0,25537 \right) \right]$ $K_w = \frac{\sqrt[3]{1,8T_b}}{SG}$	SG, T	Não aplica	3.3
Kesler e Lee (1976)	$C_p = A_1 + A_2T + A_3T^2$ $A_1 = \left[\frac{-4,90383 + (0,099319 + 0,104281(SG)K_w)}{SG} \right] (10^3)$ $A_2 = (10^{-1})(7,53624 + 6,214610K_w) \left(1,12172 - \frac{0,27634}{SG} \right)$ $A_3 = (10^{-4})(1,35652 + 1,11863K_w) \left(2,9027 - \frac{0,70958}{SG} \right)$	SG, T	$T_{br} < 0,8$	3.4

C_p : capacidade calorífica ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$); SG: densidade específica, T: temperatura (K); T_b : temperatura ponto de ebulição (K).

Tabela 3.4 Correlações para estimar valores de condutividade térmica (λ)

Fonte	Correlação	Dado de entrada	Equação
Riazi e Faghri (1985)	$\lambda = \frac{(1,1/M^{0,5}) \left(3 + 20 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2/3} \right)}{3 + 20 \left(1 - \frac{T_b}{T_c} \right)^{2/3}}$	T_b, T_c, M, T	3.5
Lakshmi e Prasad (1992)	$\lambda = 0,0655 - 0,00005T + \frac{(1,3855 - 0,00197T)}{M^{0,5}}$	M, T	3.6
Aboul-Seoud e Moharam (1999)	$\lambda = 2,540312 \left(\frac{SG}{T} \right)^{0,5} - 0,014485$	SG, T	3.7

λ : condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$); SG: densidade específica, T: temperatura (K); T_b : temperatura ponto de ebulição (K); M: massa molar (kg/kmol); T_c : temperatura crítica (K).

O fator de caracterização de Watson (K_w) ou fator de caracterização universal de produtos de petróleo (do inglês, UOP) (K_{UOP}) é utilizado como uma estimativa do grau parafínico de uma fração de petróleo. A equação 3.8 define este índice, e de acordo a Tabela 3.5 é possível caracterizar a fração (Ancheta, 2011).

$$K_w = K_{UOP} \frac{\sqrt[3]{1,8T_b}}{SG} \tag{3.8}$$

sendo, T_b a temperatura normal de ebulição em K, e SG a densidade específica.

Tabela 3.5 Relação do tipo de hidrocarboneto com o fator de caracterização

Fator K_w	Tipo de Hidrocarboneto
12,15-12,90	Parafínico
11,50-12,10	Naftênico-Parafínico
11,0-11,45	Naftênico
10,5-10,9	Aromático-Naftênico
10,0-10,45	Aromático

3.2 PROCESSAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS

3.2.1 PROCESSAMENTO: REFINO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS

O refino do petróleo envolve principalmente a separação das moléculas por seus pontos de ebulição, obtendo-se por destilação e processos subsequentes os produtos conforme mostrado na Figura 3.11.

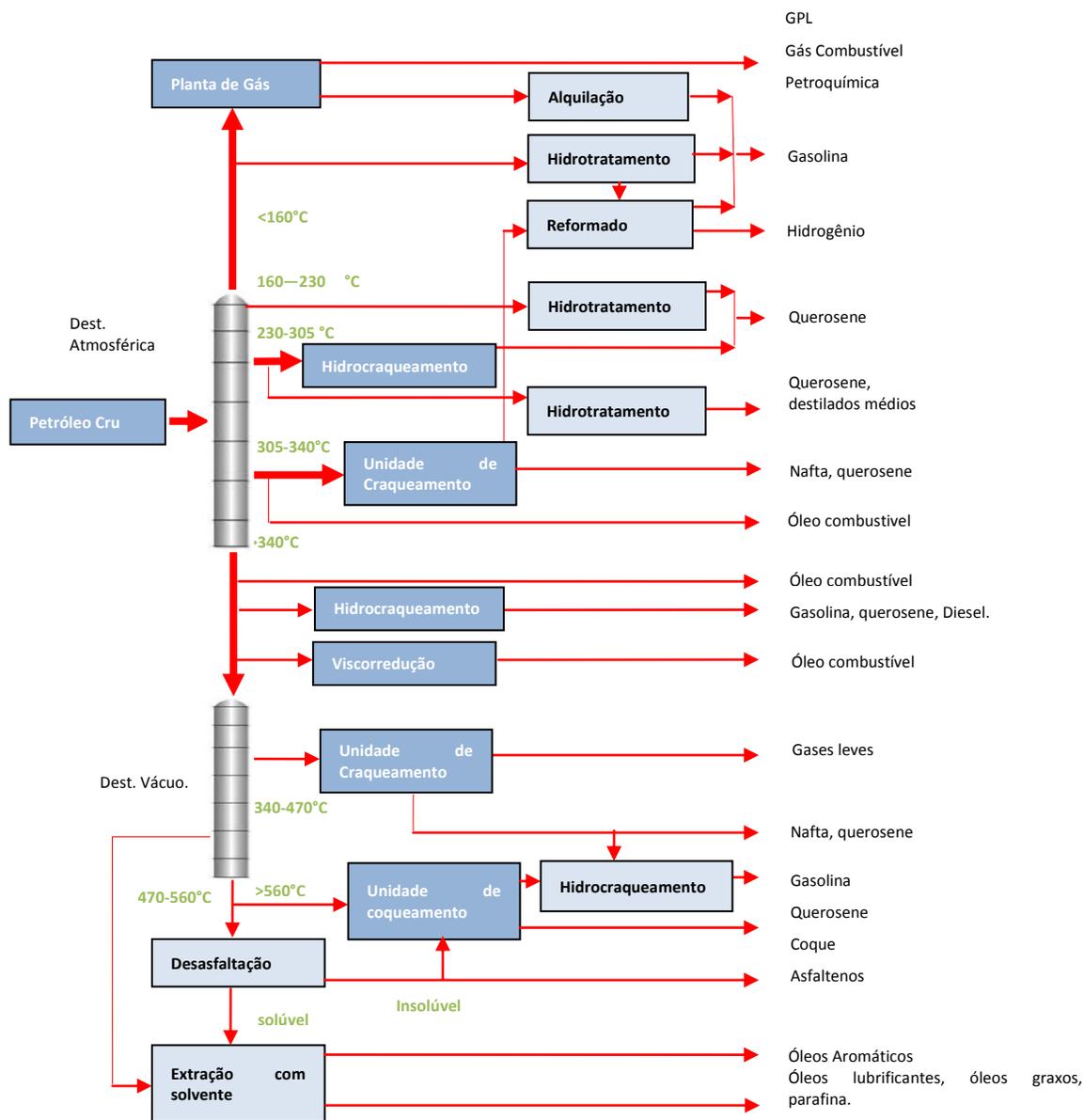


Figura 3.11 Esquema simplificado do refino de petróleo e seus produtos

Considera-se que os óleos pesados têm menos de 19°API e são característicos por terem um alto valor de viscosidade, dificultando a exploração e o transporte desde o reservatório até a superfície. Um petróleo pesado, em sua estrutura molecular, chega a apresentar uma elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, contendo aproximadamente compostos de 15 ou mais átomos de carbono por molécula, sendo acompanhado de um alto índice de grupos aromáticos, parafínicos, asfálticos, sulfurados, nitrogenados e de metais pesados. Além de apresentar estes grupos, os petróleos pesados têm um elevado teor de ácidos naftênicos, sendo um dos responsáveis pela corrosão nas refinarias. Na literatura, reporta-se que alguns petróleos pesados podem conter valores acima de 50% de hidrocarbonetos parafínicos, 47% de naftalenos e 3% em compostos aromáticos (Becker, 1997).

Os componentes em maior quantidade nos resíduos e petróleos pesados são os asfaltenos. Sua decomposição térmica é foco de muita atenção pela elevada produção de coque (40% m/m) e, além disso, produz altos teores de produtos voláteis (Speight, 2006). Na Figura 3.12 apresenta-se uma breve descrição da decomposição térmica dos hidrocarbonetos presentes no petróleo a produtos voláteis formados de todas as frações.

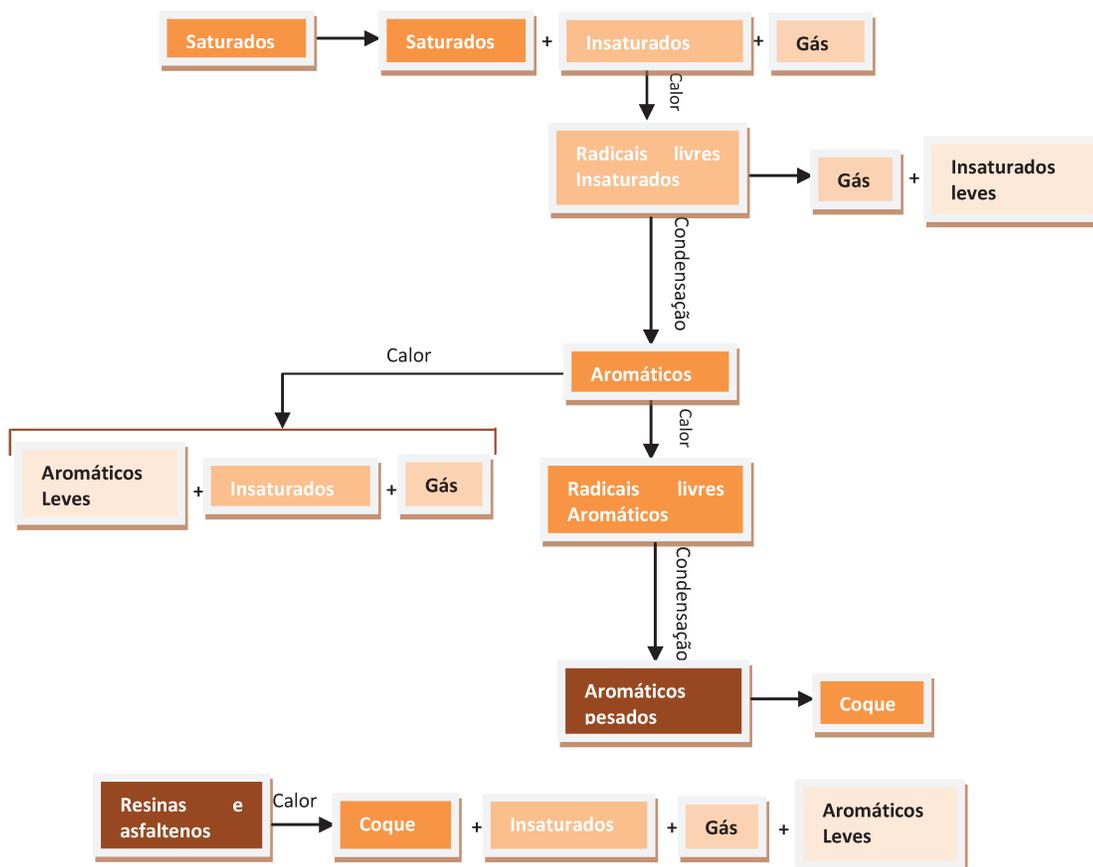


Figura 3.12 Decomposição térmica de hidrocarbonetos

O processamento do petróleo pesado e seus resíduos apresenta certas limitações, dependendo da cadeia extensa de hidrocarbonetos com alta massa molar, responsável pelas elevadas quantidades de coque. Com o decorrer do tempo, os petróleos pesados e super-pesados passam a ser matéria-prima em quantidades crescentes, incentivando assim a procura de novos processos e tecnologias. A destilação molecular apresenta-se como uma técnica de separação de petróleos não-convencionais que promove um ganho significativo na qualidade dos produtos, operando como uma evaporação sob condições de alto vácuo (Batistella, 1996). No entanto, sendo seu foco principal caracterizar óleos pesados, esta técnica, em princípio operada na forma de batelada, gera uma quantidade de resíduos pesados e super-pesados que, posteriormente, podem ser encaminhados a uma unidade de craqueamento, sendo este último, catalítico ou térmico.

3.2.2 CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS: TECNOLOGIAS E REAÇÕES.

A classificação de um petróleo pesado pode ser determinada a partir da relação hidrogênio-carbono (H/C). Valores aproximados de 1,5 indicam um óleo pesado de alta qualidade, no entanto, para valores abaixo de 0,8, a probabilidade de ser um óleo pesado com baixa qualidade e de difícil processamento é alta. Porém, é necessário incrementar o conteúdo de hidrogênio ou decrescer o número de carbono. Baseada nessa consideração, o processamento de óleos pesados pode ser classificada em dois grupos (Anchyeta, 2011):

1. Adição de hidrogênio: hidrocessos tais como hidrotreatamento e hidrocraqueamento e hidro viscorredução.
2. Rejeição de carbono: coqueamento retardado, viscorredução e outros processos tais como desasfaltação.

A Tabela 3.6 classifica os dois grupos como processos de conversão catalíticos ou não catalíticos.

Tabela 3.6 Classificação das tecnologias para o processamento de óleos pesados e ou resíduos

	Rejeição de carbono	Adição de hidrogênio
Não catalítico	Desasfaltação Coqueamento Viscorredução	Hidro viscorredução
Catalítico	Craqueamento catalítico, FCC	Hidrotreatamento Hidrocraqueamento

O método de rejeição de carbono é o mais utilizado para a conversão de resíduos em compostos leves. O craqueamento térmico de resíduos a pressões moderadas é chamado também de processo de coqueamento, operando em uma faixa de temperaturas entre 480 e 550 °C, a qual produz uma quantidade elevada de gases tais como metano, etano, propano, butano e gás liquefeito de petróleo (GLP). Os processos de coqueamento, tais como, coqueamento retardado e coqueamento em leito fluidizado, são capazes de eliminar as frações mais pesadas dos óleos, produzindo coque contendo a maioria de

compostos de enxofre, nitrogênio, e metais. Por outro lado, a viscorredução é um processo térmico médio com a finalidade de diminuir a viscosidade de óleos pesados e resíduos, com baixa conversão para destilados. No caso de conversão catalítica, o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é utilizado para converter correntes pesadas em gasolina com um elevado grau de octanagem (Anchyeta, 2011).

A seletividade dos produtos é dependente das condições de temperatura, pressão e tempo de reação. A Tabela 3.7 indica o grau de operação no processo térmico (Gray, 1994).

Tabela 3.7 Severidade do processo de craqueamento térmico

Nível de severidade	Processo	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Conversão
Leve	Viscorredução	90	425-500	Baixa
Alto	Coqueamento retardado	(1)*	435-480	Alta
	Hidrocoqueamento	3600	420-440	Moderada
	Coqueamento fluidizado	25	510-540	Alta
Extrema	Super - pirólisis	0,5		Alta

(1)* Processo em batelada

A Tabela 3.8 apresenta uma comparação dos diferentes tipos de craqueamento em relação a seu objetivo, condições de operação e sua conversão (Speight, 2006).

Tabela 3.8 Comparação dos diversos tipos de craqueamento térmico

Processo	Objetivo	Condições de operação	Produtos	Conversão
Craqueamento térmico	Produzir produtos voláteis de cargas pesadas da destilação a vácuo.	Temperaturas: 455-540°C Pressão: 100-1000 psi.	Produtos leves < 220°C	Elevada conversão (>60%)
Viscorredução	Reduzir a viscosidade	Temperatura: 470-495°C Pressão: 50-300 psi.	5 – 10% conversão a nafta já é suficiente para reduzir a sua viscosidade.	Baixa conversão (10%) para produtos com ponto de ebulição menores de 220° C.

Coqueamento retardado	Produzir a máxima quantidade de produtos leves	Temperatura: 480-515°C Pressão: 90 psi.	Teor de produtos leves <220°C: aprox. 30%. Teor de coque: 20 a 40% (dependendo do tipo da carga)	Conversão completa da carga
Coqueamento em leito fluidizado	Produzir a máxima quantidade de produtos leves (<220°C)	Temperatura: 480-565°C. Pressão de 10 psi.	Elevadas quantidades de produtos leves (<C ₅), menor quantidade de coque em comparação do coqueamento retardado.	Conversão completa da carga.

Craqueamento térmico vs Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico com leito fluidizado (FCC) é a decomposição térmica de hidrocarbonetos na presença de um catalisador. O craqueamento catalítico, quando comparado com a variante térmica, apresenta uma série de vantagens significativas que inviabiliza totalmente esta segunda opção.

A pressão de operação da versão catalítica é ligeiramente superior à atmosférica, enquanto que no craqueamento térmico esta variável situa-se entre 25 e 70 kgf./cm², em função da carga e da tecnologia utilizada. A temperatura usual para o craqueamento catalítico é ligeiramente inferior à do craqueamento térmico.

O maior problema, entretanto, reside na formação de coque. Na versão catalítica, este deposita-se no catalisador e é removido continuamente, sendo queimado no regenerador. No craqueamento térmico não há essa remoção, ocorrendo a deposição contínua de coque no interior dos equipamentos. Isto causa, a curto prazo, a parada obrigatória da operação para descoqueamento, reduzindo, portanto, a performance da unidade (Abadie, 1997).

O mecanismo das reações de craqueamento térmico consiste em três etapas, sendo a primeira etapa de reação via radical livre, uma segunda etapa de reações em cadeia e uma terceira etapa, e menos favorecida, que é a isomerização.

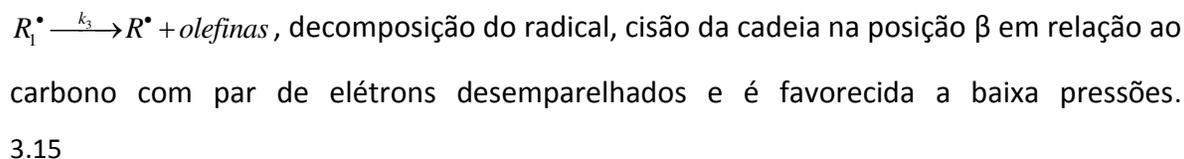
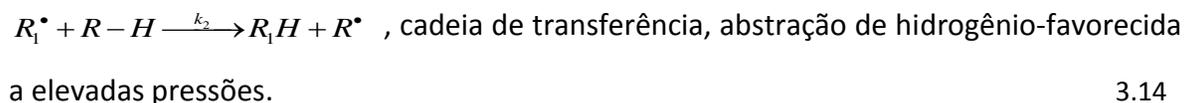
O craqueamento térmico produz uma reação via radicais livres. Um radical livre é um átomo ou grupo de átomos que possuem um elétron ímpar. As quantidades de produtos que podem ser obtidos dependem das reações em cadeia que atacam os radicais livres dentro da molécula de hidrocarbonetos (Speight, 2006).

As reações em cadeia são apresentadas de acordo com as equações 3.13-316.

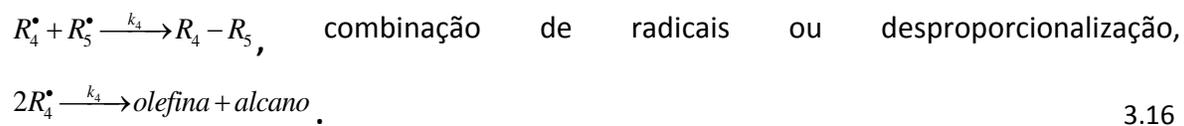
Iniciação:



Propagação:



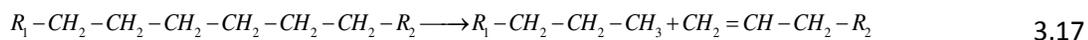
Terminação:



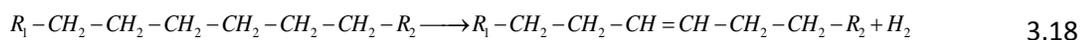
sendo $R-H$ o composto e R^* um pequeno alquil radical. A reação 3.15 é chamada de *divisão- β* porque o rompimento é feito em um carbono secundário produzindo olefinas mais um alquil radical pequeno (Gray, 1994). O craqueamento térmico de cargas pesadas de petróleo não avança diretamente para produtos leves, e acontece através de uma série de produtos intermediários com massas molares progressivamente menores, gasóleo pesado \rightarrow gasóleo leve \rightarrow nafta \rightarrow gás (Passos, 2008).

A dissociação térmica para diferentes tipos de hidrocarbonetos é favorecida em ordem decrescente para parafina, olefinas, naftênicos e, por último, aromáticos. Avaliando moléculas de mesma massa molar, pode-se afirmar que as parafinas são os hidrocarbonetos que apresentam a maior facilidade de sofrerem reações de dissociação térmica. A cisão homolítica acontece no primeiro e no segundo carbonos das parafinas leves. Entretanto, com o aumento da massa molar das parafinas, as rupturas tendem a ocorrer próximas ao meio da molécula (Passos, 2008).

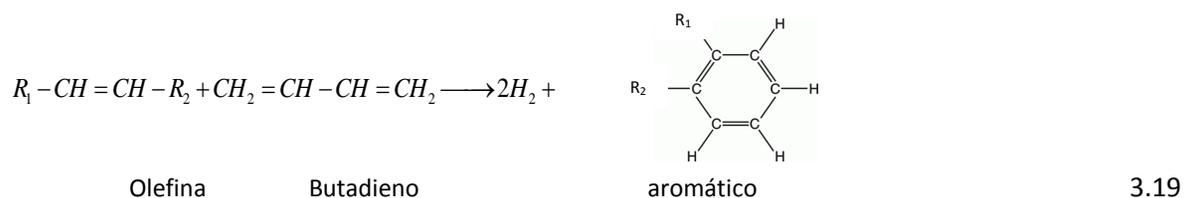
As parafinas se decompõem termicamente homoliticamente ou por desidrogenação. No primeiro caso, uma parafina simples resulta em uma nova parafina e em uma olefina, como se apresenta na equação 3.17.



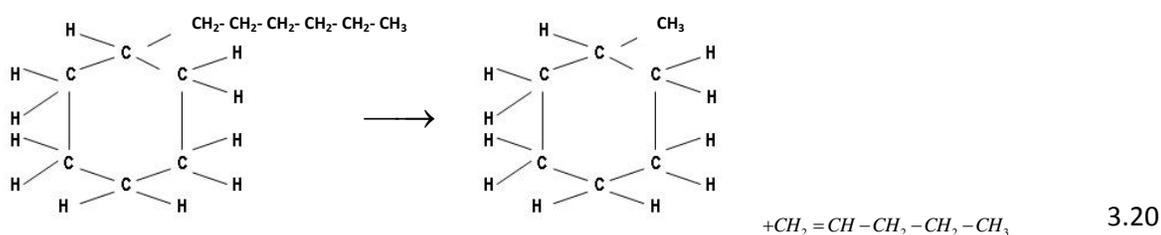
Por outro lado na desidrogenação, uma molécula de olefina com o mesmo comprimento de cadeia é produzida. A probabilidade de ocorrerem reações de desidrogenação diminui à medida que a massa molar do composto aumenta. A formação de coque pode acontecer devido às reações secundárias, envolvendo as olefinas formadas no craqueamento primário (equação 3.18).



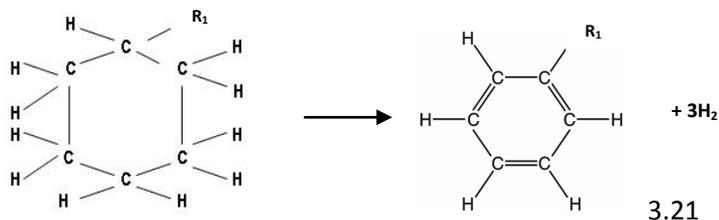
No caso de olefinas, as reações de polimerização acontecem em grande parte na pirólise de hidrocarbonetos. No entanto, em condições de craqueamento muito severas, a formação de dienos é favorecida através da desidrogenação e decomposição de olefinas. A reação secundária entre dienos e olefinas pode produzir ciclo olefinas. Além disso, quando submetidas a altas pressões, as olefinas e diolefinas produzem moléculas naftênicas, por meio das reações de ciclização (equação 3.19).



A desalquilação aparece na decomposição térmica de naftênicos, no entanto, a estabilidade dos hidrocarbonetos naftênicos é intermediária. Dentre os compostos naftênicos que mais aparecem nas frações de petróleo destacam-se os que apresentam anéis formados por cinco ou seis átomos de carbono com ramificações laterais. Nas condições de craqueamento térmico essas cadeias laterais são quebradas (desalquilação), formando moléculas de olefinas e pequenos radicais alquilas ligados ao anel naftênico (grupos etila e metila), conforme equação 3.20 (Passos, 2008).



Além das reações de desalquilação, os compostos naftênicos tendem a sofrer reações de desidrogenação, formando compostos aromáticos (Figura 3.21).



As moléculas de ciclohexano começam a se decompor quando a temperatura atinge a faixa de 520°C a 650°C, liberando grande quantidade de hidrogênio, etileno, butadieno e propileno.

Em compostos aromáticos, a desalquilação e a condensação são as principais reações que acontecem. A desalquilação produz olefinas, parafinas e aromáticos com ramificações curtas. A condensação ocorre entre moléculas de aromáticos ou entre aromáticos e moléculas insaturadas, formando hidrocarbonetos aromáticos polinucleados que, por sua vez, podem sofrer posterior policondensação para formar compostos asfálticos (Passos, 2008).

Na Tabela 3.9 se apresentam as condições térmicas e de pressão na seletividade dos produtos nas reações químicas das parafinas.

Tabela 3.9 Condições de craqueamento térmico de parafinas

Presença de H ₂	Pressão	Temperatura (°C)	Produtos
-	101,3 kPa	>700	Olefinas leves, coque.
-	3-7 MPa	430	Alcanos e olefinas
-	14 MPa	430	Alcanos e olefinas
Sim	14 MPa	430	Alcanos, poucas olefinas

3.3 O FENÔMENO DE RADIAÇÃO

A radiação é um fenômeno físico que se caracteriza pela propagação de energia em forma de ondas ou partículas, e no caso que envolve alta energia, incluindo curtas ondas eletromagnéticas (raios x e raios gamma) e partículas de radiação (elétrons, partículas

alfa, prótons, deutérios, nêutrons, produtos de fissão nuclear e íons de cargas múltiplas) é chamada de radiação química. Esta energia ao passar por um meio tem a propriedade de ionizar ou produzir íons gerando, assim, uma energia ionizante. Como um método de geração de radicais livres para aplicações em química, uma fonte de radiação de ionização são raios gama de cobalto 60, a qual produz fótons com energias na faixa de 1,17 e 1,33 MeV, ou também elétrons a partir de um acelerador com energias entre 2 e 20 MeV. A dose de absorção por um material é expressa em grays ($1\text{Gy}=1\text{J.kg}^{-1}$) e a sua dose de radiação em Gy.s^{-1} (Amourette et al., 2008).

3.3.1 A INTERAÇÃO DO ELÉTRON COM A MATÉRIA

Quando uma radiação ionizante atravessa um meio, certa parte da energia de radiação ou toda é transferida ao meio. Partículas carregadas passando por um meio perdem sua energia como resultado de diversos processos. Para partículas com carga pesada, tais como elétrons, deutérios, partículas alfa, entre outras, a energia perdida na radiação química em geral é devida às colisões elásticas com os átomos do meio. Esta energia perdida também é devida à radiação e à dispersão.

A interação entre elétrons de alta energia e a matéria que é muito complexa, pode ser classificada, de uma forma simples, por dois conceitos: o primeiro, por dispersão inelástica (ionização e emissão de raios X de freamento); e o segundo por dispersão elástica (desvio da partícula pelo campo eletrônico ou nuclear do átomo sem perda de energia) (Amourette et al., 2008).

3.3.2 FONTES DE RADIAÇÃO

Atualmente existem diversas fontes de radiação, dentre elas, o laser de CO_2 . Neste tipo de fonte de radiação, a fonte luminosa emite radiação eletromagnética, sendo que um fóton emitido por um átomo excitado é levado a extrair energia dos átomos excitados,

criando com isto outros fótons e aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original. Portanto, é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados (Jardini, 2001).

O laser apresenta algumas propriedades que o tornam uma ferramenta muito útil no processamento de materiais. Tais propriedades são:

- *Coerência.* Ao contrário das fontes de luz convencionais, como o sol e as lâmpadas, o laser é coerente (tanto espacial como temporalmente), ou seja, é altamente organizado com ondas eletromagnéticas paralelas e em mesma fase.
- *Monocromaticidade.* Ao se passar uma luz policromática (diferentes cores, ou seja, diferentes comprimentos de onda) por um prisma, verifica-se que ela sofre dispersão, separando-se em vários feixes de diferentes comprimentos de onda. Isso não é verificado ao se passar um laser, significando que ele é monocromático.
- *Intensidade e modos de operação.* Uma característica importante do laser, sobretudo os lasers infravermelhos, é a alta potência contida no feixe. Por isso, a escolha do modo de operação é necessária, para evitar efeitos indesejáveis, como a degradação do material processado. O laser apresenta três modos de operação. O contínuo é, como o próprio nome diz, um modo constante; no pulsado, um pulso de laser é emitido e então o laser é desligado e, instantes depois, outro pulso é emitido, e assim sucessivamente; o último modo é o desencadeado, ou *Q-Switched*, em que um pulso de altíssima potência e curtíssima duração é emitido diversas vezes com a intermitência entre cada dois pulsos (Jardini, 2001).

Uma das maiores vantagens no uso de fontes de laser de CO₂ encontra-se em atingir elevadas temperaturas em tempos muito curtos (milissegundos). Uma das aplicações do laser de CO₂, na área de petróleo, é atuar como ferramenta na perfuração de rochas. Um laser de CO₂ super pulsado com potência de 6 kW é capaz de quebrar

rochas em reservatórios de petróleo, conseguindo obter perfurações com diâmetros de até 1 cm, profundidade de 1,03 cm em um tempo de um seg (Xu et al., 2003). No entanto, é importante ressaltar que outros tipos de laser de CO₂ podem ser aplicados como ferramentas robustas na perfuração de rochas, como é o caso do laser Nd:YAG de fibra ótica, fazendo perfurações em um tempo de 80 seg, diâmetro de 25 mm e uma profundidade de 100 mm para uma potência de 1,6 kW (Xu et al., 2004).

3.4 PROCESSO DE RADIAÇÃO TÉRMICA

Uma grande aplicação de radiação térmica utilizando raios de elétrons e irradiação gama é realizada na indústria de polímeros. As principais aplicações são: *crosslinking* por raio indução em fios e cabos para a indústria automotiva e de equipamentos, fechamento térmico de tubos em aparelhos eletrônicos e automóveis, fechamento térmico de embalagens para indústria de alimentos e na esterilização de materiais médicos (Lugão et al., 1998).

Interesses para processos de radiação no petróleo existem há cerca de 30 anos como parte de pesquisa entre diversas empresas do mundo. Estudos realizados mostraram uma ampla variedade de fontes de radiação que vão desde emissão de nêutrons, elétrons, raios gama e partículas betas até produtos de fissão. Uma iniciativa na pesquisa em processos de radiação com petróleo foi gerada depois do colapso da União Soviética, onde muitos pesquisadores russos nucleares iniciaram seus trabalhos. A partir dos anos 90, deu-se início a uma série de propostas por parte de pesquisadores da República de Cazaquistão, utilizando como fonte, alta energia de elétrons gerados por um acelerador linear. Estes estudos motivaram muitas empresas a patentear a tecnologia, além de definir a viabilidade do uso da radiação de elétrons como uma forma de refino do petróleo cru (Zaykin e Zaykina, 2007).

3.4.1 *RADIAÇÃO QUÍMICA DE HIDROCARBONETOS*

A radiação química é uma subdivisão da química nuclear a qual estuda o efeito químico da radiação sob a matéria em diversas áreas, como por exemplo, a conversão de água dentro de hidrogênio gasoso e peróxido de hidrogênio, redução da matéria orgânica por raio elétrons, conversão de hidrocarbonetos, etc.

Um dos primeiros estudos publicados que descreve a conversão de hidrocarbonetos, por radiação química foi realizado por Long (1959), no qual incluem resíduos de vácuo de alto ponto de ebulição, sob alta pressão em um fluxo de nêutrons em uma faixa de temperaturas de 10 °C a 370°C. Os resultados apresentam um incremento no conteúdo de hidrogênio, na fração de gasolina e diesel. O mesmo autor em 1966 descreveu a conversão de destilados de hidrocarbonetos em presença de um catalisador (como alumina), o qual foi exposto a um fluxo de nêutrons. Nestes resultados, as frações de gasolina reportaram um alto conteúdo de iso-parafinas (alto octanagem), e no caso do diesel de alta qualidade. Em 1986, Skripchenko trabalhou com misturas de carvão e petróleo, em uma faixa de temperaturas de 300 a 400°C com fluxo de raios gama, obtendo nestas condições, produtos com maiores massas molares. O processo de radiação térmica induzida aparece em 1995 por Mustafaev, utilizando como fonte de irradiação raios gama sobre frações pesadas de petróleo. Neste estudo cerca de 71% da fração pesada se transformaram em nafta e diesel.

3.4.2 *PERSPECTIVA DO PROCESSO DE IRRADIAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO*

A indústria do petróleo busca a cada dia novas tecnologias, ou mesmo a renovação das atuais, com a finalidade de aprimoramento em relação à qualidade, meio ambiente, seletividade de produtos, consumo energético, entre outros. Com o emprego nos últimos anos da radiação térmica como técnica de craqueamento de petróleos são consideradas as seguintes opções quando é utilizada a irradiação:

1. craqueamento térmico por radiação de frações de óleo pesado;
2. radiação para a regeneração e refino de produtos utilizados de petróleo;
3. remoção de mercaptanos, enxofre e metais do óleo;
4. produção de olefinas com elevada massa molar.

Uma comparação entre o processamento do petróleo, Craqueamento Térmico Convencional (do inglês TCC) e Craqueamento Térmico por radiação do inglês *radiation thermal cracking*, (RTC), mostra que esta última é mais eficiente para petróleos pesados devido à produção elevada (3 vezes) de gasolina e querosene/gasóleo (1.5 vezes) em comparação da técnica TCC. Além disso, as concentrações de vanádio são menores utilizando radiação, aparecendo quantidades de vanádio no líquido de coque concentradas na forma de pentóxido de vanádio (V_2O_5), o qual resulta ser favorável já que vem sendo um produto comercializável (Zaykina et al., 2001).

Os estudos utilizando radiação indicam que o fenômeno de isomerização e polimerização tem uma grande influência sobre o fluxo de RTC e sobre o conteúdo de hidrocarbonetos dos produtos craqueados. Assim, é importante ter uma seleção adequada das condições de RTC para obter um refino otimizado e de alta qualidade. (Zaykina R. , Zaykin, Mirkin, & Nadirov, 2002).

A radiação térmica de hidrocarbonetos tem maiores vantagens econômicas e ambientais se comparada a técnica convencional de craqueamento. Até agora, a utilização de acelerador de elétrons tem muitos benefícios quando comparados a outras fontes de radiação por ionização (Zavyalov et al., 2001).

3.4.3 MÉTODO NÃO-CONVENCIONAL DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO

Métodos e Tecnologias

Muitas tecnologias foram desenvolvidas para o processamento de petróleos, sendo uma das primeiras, a realizada em 1971 por Reyes Luján, na qual o objetivo foi analisar o efeito da dose e a taxa da mesma sobre um poço de petróleo. Nesse estudo, uma câmara de pyrex foi construída com uma janela de titânio (60 microns de espessura), na qual entra o feixe de elétrons irradiando a amostra (100 cm³) que contém um magneto no fundo. Na parte superior da câmara, fechada hermeticamente com uma resina epóxi, tem-se uma saída para os gases que são coletados em um *trap* frio de dióxido de carbono sólido para posterior análise em um gasômetro (Reyes, 1971).

O processo mais recente utilizado para o craqueamento de petróleos pesados e viscosos é a tecnologia “*Hydrocarbon enhancement electron-beam technology*” (HEET) (Zaykin e Zaykina, 2007). Esta tecnologia permite a ruptura das cadeias de hidrocarbonetos em uma ampla variedade de condições de radiação utilizando, como fonte, um acelerador linear de elétrons, em uma faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até aproximadamente 450 °C. Está dividida em três processos, dependendo da condição de radiação, como segue:

1. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a elevadas temperaturas (do inglês, HTRC), opera em uma faixa de temperatura de 350 a 450 °C com uma taxa de dose de irradiação de 5 kGy/s e uma dose total de absorção entre 0,1 e 3,0 kGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 80 kJ/mol.
2. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a baixas temperaturas (do inglês, LTRC), opera em uma faixa de temperatura de 200 a 350°C com uma taxa de dose de irradiação de 10 kGy/s e uma dose total de absorção entre 1,0 e 5,0 kGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 8,6 kJ/mol.

3. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a frio (do inglês, CRC), opera em temperaturas menores de 200°C com uma taxa de dose de irradiação de 15 kGy/s e uma dose total de absorção entre 1,0 e 10 kGy.

Esta tecnologia desenvolvida por pesquisadores cazaques apresenta certas vantagens se comparadas com a tecnologia inicial RTC (Mirkin et al., 2003). O processo HEET pode ser operado em uma faixa de temperatura de 350 a 420 °C (no caso do RTC, de apenas 450 a 550°C), sendo que a pressão utilizada no processo HEET é próxima da atmosférica, e no processo RTC é utilizada uma pressão de 20 bares. Além disso, a configuração do processo HEET é simples e compacta, enquanto que a tecnologia RTC é muito complexa (apresenta múltiplas etapas). Já na formação dos produtos, os produzidos por HEET são melhores quando comparados com o RTC.

O esquema do projeto do processo HEET é apresentado na Figura 3.13. A primeira etapa do processo é o pré-aquecimento do material a uma temperatura ótima de 200 ±50°C. Na sequência, o material é bombeado para a câmara de reação, na qual a substância é irradiada por um acelerador de elétrons de alta energia. Todos os parâmetros do reator são automaticamente regulados pelo sistema de controle (Mirkin et al., 2003).

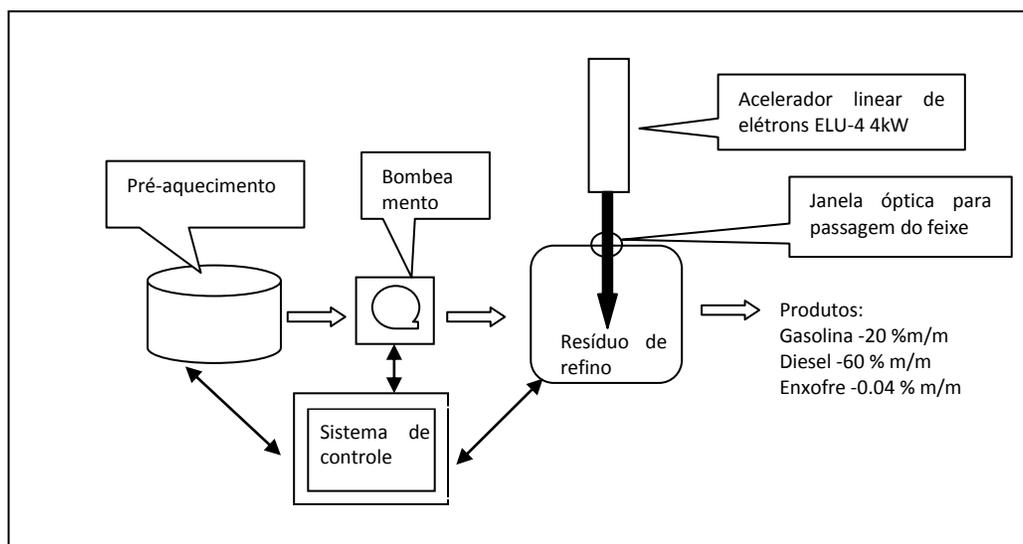


Figura 3.13 Esquema representativo do processo HEET

As condições de radiação são especialmente selecionadas, tendo em conta o efeito da distribuição de energia de radiação dentro da mistura complexa de hidrocarbonetos, para que as partículas ativas (radicais, íons, moléculas excitadas, etc.) não iniciem uma série de reações químicas indesejáveis sobre as reações básicas de craqueamento térmico por radiação.

Efeitos do craqueamento térmico por radiação

A análise detalhada, relacionada aos efeitos do RTC, consiste em comparar os produtos obtidos utilizando craqueamento por radiação e craqueamento térmico convencional de n-hexadecano (Guozhong et al., 1997). Para isso, foram construídas duas ampulhetas de pyrex, uma com um volume de 10 mL para adicionar 5 mL de n-C₁₆H₃₄ e a outra com um volume de 50 mL para adicionar 0,5 mL de n-C₁₆H₃₄. O craqueamento destas duas amostras foi feito em fase gasosa e líquida. O n-hexadecano foi introduzido dentro da ampulheta mediante um sistema de vácuo ($<5 \times 10^{-4}$ Torr) utilizando criogenia com nitrogênio e, posteriormente, colocada em autoclave. O experimento foi desenvolvido em uma faixa de temperatura de 300-400 °C. Dentro da autoclave foram instalados termopares para monitorar a temperatura, desde quando a autoclave é aquecida até a temperatura desejada. Uma fonte de raios gamas procedentes de cobalto 60 foi introduzida para começar o processo de craqueamento por radiação. O período de pré-aquecimento é de 15 a 20 minutos. Após a irradiação, a fonte de radiação foi removida e a autoclave é resfriada rapidamente por imersão em água.

Os gases da reação como H₂ e C₁-C₄ foram analisados por cromatografia gasosa e a fração líquida com cromatografia gasosa com detector FID e coluna capilar com operação de temperatura programada. Os produtos obtidos foram na maioria n-alcanos e 1-alquenos com alguns traços de ciclo-hidrocarbonetos e dienos. Estes últimos foram produzidos em operações a elevados tempos e às temperaturas mais elevadas de craqueamento. Comparando estes resultados com reações de Craqueamento térmico

convencional não se encontra diferença entre produtos com ou sem radiação. Porém, fazer uso da técnica RTC leva a obtenção nos mesmos produtos de RTC, sua diferença está nas melhores condições de operação de RTC para obter uma melhor seletividade dos produtos.

A seletividade dos produtos é dividida em três partes: gás (C_1-C_4), leve (C_5-C_{15}) e produtos adicionais ($>C_{16}$). Analisando o teor em peso para as três partes versus o tempo de residência, nota-se que:

- O produto da fração gasosa é baixo, aproximadamente 5 % m/m a 330 °C.
- À medida que o tempo de residência aumenta, aumenta o número de produtos adicionais e decresce o de leves (C_5-C_{15}),
- A adição de alquenos via radicais livres é favorecida devido às elevadas temperaturas e concentrações dos mesmos, a qual pode ser substituída depois de longa duração;
- Os conteúdos de gás e leves são quase independentes do tempo de residência a 330 °C,
- A elevadas temperaturas, tempos de residências longos levam a um incremento da quantidade de produtos gasosos e a uma diminuição de produtos leves.
- Quantidades de alcanos e alquenos na faixa de C_2-C_4 aumentaram à medida que aumenta o tempo.

Em relação ao hidrogênio, quantidades elevadas são obtidas à medida que se aumentam a temperatura e o tempo de residência. As quantidades de hidrogênio são maiores comparadas com a técnica convencional de TCC, uma vez que dissociações de C-H são primariamente predominantes no processo de radiólise de hidrocarbonetos. Outros estudos demonstraram que produtos gasosos a temperatura ambiente produzem grande quantidade de hidrogênio (aproximadamente 90 % em volume). Contribuições de reações secundárias de produtos de alquenos a formação de hidrogênio são possíveis. O hidrogênio adjacente ao substituído alquil em alquenos é facilmente removível devido à

sua baixa energia de dissociação. A perda do hidrogênio do alqueno leva à formação de dienos, ciclo-hidrocarbonetos, aromáticos, etc.

Com relação à cinética de reação, assumindo-se cinética de primeira ordem, é demonstrado que o craqueamento é significativamente melhorado pela introdução de radiação; o efeito é notório especialmente a baixas temperaturas. Para ambos, tanto fase líquida como gasosa por RTC, as constantes de reação aumentam com um aumento na temperatura ou na dose de reação. Energias de ativação para RTC obtidas por gráfico de curvas de Arrhenius são de 140 e 120 kJ/mol para a fase líquida e gasosa, respectivamente, enquanto que para a TCC são de 290 e 270 kJ/mol (Guozhong et al., 1997).

Técnicas Específicas de radiação térmica

- *Óleos parafínicos*

Óleos parafínicos com baixa viscosidade, baixa quantidade de enxofre e leve (810-830 kg/m³), contendo também elevado teor de hidrocarbonetos parafínicos C₁₅-C₂₂, e uma baixa quantidade de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos, foram processados pela tecnologia HEET (Zaykin et al., 2004). O resultado do fracionamento apresentou um teor de frações leves até 20%, teor de gasóleo atmosférico (180-350 °C) entre 15%-20%. Porém, os principais produtos obtidos foram fração de gasóleo com temperaturas de ebulição de 60-350 °C (70-80% em massa) e fração gasosa (8-10 % em massa).

As amostras foram irradiadas mediante 2 MeV de elétrons com densidades de radiação de 1-3 micro A/cm². Os principais parâmetros são: faixa de temperatura (340-450 °C), dose de irradiação na faixa de 1-4 kGy e taxa de dose de 1-4 kGy/s. As maiores quantidades de frações leves de hidrocarbonetos (C₄-C₁₈), de gasolina (C₄-C₁₀) e de diesel (C₁₁-C₁₈) foram obtidas com uma dose de 3-4 kGy/s. Com um incremento da dose de até 2 kGy/s intensificou-se a destruição de gasolina, assim como a diminuição da quantidade de

frações leves. No entanto, uma variação de dose > 2 kGy/s, o teor de frações leves foi incrementado devido à destruição de parafinas pesadas.

Tabela 3.10 Composição da gasolina antes e depois do RTC (óleo parafínico)

Hidrocarbonetos	Entrada (%m/m)	Produto (%m/m)
Alcanos normais	38	30-35
Iso-alcanos	27	28-33
Naftalenos	29	25-30
Aromáticos	3.5	5-7
Olefinas	1.8	2.5-4.2

Fonte: Zaykin et al., 2004

De acordo com os dados do GLC, parafinas saturadas de estrutura normal (30-45%) prevalecem na fração da gasolina produzida por RTC.

A quantidade de n-alcanos produzidos por radiação química na fração da gasolina diminui com o aumento da dose, mas a quantidade de n-parafinas pesadas (n-pentano e n-hexano para baixas doses e, n-nonano e n-decano para elevadas doses) aumenta (ver Tabela 3.11). Métodos de irradiação caracterizados por baixos valores de temperatura e baixa dose apresentam elevados níveis de isomerização de parafinas (Zaykin et al., 2004).

- *Óleos betuminosos*

Para óleos betuminosos processados por RTC com densidades na faixa de 0,97-1 g/cm³, massa molar entre 400-500 kg/kmol, viscosidade cinemática a 50 °C em uma faixa de 170-180 cSt e com concentração de asfaltenos acima de 42%, observou-se como resultado da radiação uma quebra das moléculas mais pesadas de piches e asfaltenos, além de uma redução na massa molar da fração líquida e com elevados conteúdos de fração de gasolina e diesel. Quantidades de frações leves obtidas por RTC são maiores comparadas com outros métodos, incluindo craqueamento termo catalítico (Zaykin et al., 2004).

Nesse estudo, a quantidade de óleo sintético produzido por RTC dos diferentes betumes foi de 82-86% em massa, o resíduo de coque não foi maior que 10% comparado com a carga, sendo que a quantidade de gases (H_2, CH_4, C_2H_4) foi de 4-8% em massa e a densidade média do óleo sintético foi de $0,86 \text{ g/cm}^3$.

O teor de hidrocarbonetos presentes na fração da gasolina do óleo sintético foi comparado com a TCC. A concentração de isoparafinas obtidas por TCC foi baixa comparada com as n-parafinas, caso contrário que aconteceu pelo método de RTC. Nota-se ainda, que para o processo RTC os valores são duas vezes maiores comparados com o TCC, o que leva a um maior número de octanagem na gasolina por RTC, comprovando assim, a intensa isomerização durante o processo.

Os experimentos apresentam que a maior parte de isoalcanos está concentrada na fração da gasolina. Outra característica apresentada na fração de gasolina obtida por RTC é a elevada concentração de hidrocarbonetos parafínicos, tanto lineares como ramificados. Os maiores componentes observados de aromáticos na fração de gasolina obtido por RTC são o iso-octano e ciclo-olefinas e foram formados como resultado da destruição da subestrutura substituinte durante o processamento por RTC.

Outra parte interessante é a adição de uma porção de água na carga, aproximadamente de 5-6% em massa, na qual incrementa em neste caso as quantidades do produto líquido depois de RTC até 95-97% em relação à carga sem água (Zaykin et al., 2004).

- *Óleos altamente viscosos*

O processamento de óleos com uma elevada viscosidade ($99,7 \text{ mm}^2/\text{s}$), densidade ($0,93\text{-}0,95 \text{ g/cm}^3$), considerável teor de enxofre (aproximadamente 2%), vanádio (100-120 mcg/g), baixo ponto de solidificação ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$) e pelo alto conteúdo de aromáticos

combinado com a pequena quantidade de parafinas sólidas (1,4-1,5% em massa), reporta uma boa viabilidade para o refino utilizando a radiação como técnica de craqueamento. As Tabelas 3.12 e 3.13 mostram a composição dos óleos e da fração da gasolina na carga (entrada), respectivamente (Zaykina et al., 2001).

Tabela 3.11 Composição do óleo viscoso por faixas de temperatura de ebulição (óleo viscoso)

Hidrocarbonetos com temperaturas de ebulição	Concentração (%m/m)
<200°C	1.3-6.5
200-350°C	15.1-20.2
350-490°C	22.6-25.7

Tabela 3.12 Composição da gasolina (até os 100°C de Temperatura de ebulição(Tb)) na carga (óleo viscoso)

Hidrocarbonetos	Teor em massa (%m/m)
n-parafinas (C8-C9)	5.9
Isoparafinas	29.5
Naftenos	30.2
Aromáticos	15

Os principais produtos obtidos pela radiação térmica induzida são: gasóleo líquido (60-350°C), resíduo de coque pesado e fração gasosa (4-7% em massa de Hidrogênio, 35-40% de Metano, 18-21% Etano, 10-12% Butano, 10-12% Etileno e 8-12% outros gases).

As amostras de petróleo foram irradiadas utilizando um acelerador linear de elétrons com uma energia de 2 MeV e uma densidade de feixe de 1 a 3 mcA/cm². A faixa correspondente de hidrocarbonetos entre os 350-450 °C favorecem à formação de elevada quantidade da fração mais leve, utilizando a menor energia possível, sendo a dose de irradiação 0,5-1,5 kGy/s. As amostras irradiadas foram submetidas em dois métodos:

Método 1: T=425 °C, P_d=1,5 kGy/s

Método 2: T=350° C, P_d=25 kGy/s

sendo P_d é o fluxo de dose.

Elevado teor de gásóleo foi formado depois da irradiação (4000-7000 moléculas /100 eV). Comparando os dois métodos de irradiação, o primeiro é mais interessante já que promove condições intensas para a destruição molecular e o segundo favorece mais as reações de isomerização. Esta última é devido a que, sob baixas temperaturas, não é possível alcançar a energia suficiente de ativação para conseguir desintegrar os grandes radicais.

A fração máxima de gasolina (C_6 - C_{10} ou temperatura de ebulição menor de 180 °C) pelo método 1 foi de 32,2% (com respeito à massa de entrada) e já no método 2 foi de 15%.

A análise feita por Espectroscopia no infravermelho (IR) apresenta diferença notória depois da irradiação causada por reações, visto pelos componentes alifáticos e aromáticos. Reações de destruição das cadeias maiores de hidrocarbonetos são apreciadas pelo grande número de cadeias pequenas formadas, elevadas quantidades de grupos metil e metilenos e a elevada absorção das bandas entre 1380-1460 cm^{-1} que mostra que substituintes alquil são avaliados.

O sistema de reações é muito grande, a maior energia empregada nesta etapa é utilizada para a desintegração de macro radicais de C_nH_{2n+1} para a formação de olefinas, caso que se observa no IR na banda de 995 cm^{-1} que antes da irradiação não existia, avaliando assim a formação de insaturados com dupla ligação tipo R-CH=CH₂. Esta formação é adicionalmente avaliada pela presença de ligações C=C na banda de 1650 cm^{-1} .

A quantidade de n-alcanos na gasolina aumenta rapidamente no método 1 enquanto as quantidades para a isoalcanos e olefinas conseguem um máximo e depois decaem enquanto se acrescenta a dose. Isto é devido ao fato de que para o elevado grau

de desintegração de hidrocarbonetos prevalece o comportamento de reações de polimerização na limitação de acúmulo de hidrocarbonetos insaturados.

No caso de compostos cíclicos e aromáticos, os cicloalcanos aparecem nas frações da gasolina depois de ser irradiada; a amostra é representada principalmente por derivados de ciclopentano. Bi-ciclo-alcanos se transformam principalmente em monociclo-alcanos com elevada quantidade de ciclo-pentanos. Analisando o IR para os grupos aromáticos se observa que estes são menos favoráveis às transformações comparado com as séries alifáticas.

Os aromáticos presentes no óleo antes de irradiar são representados na maioria por metil substituídos de benzol, aproximadamente 40% de hidrocarbonetos aromáticos são de 1,3,5 trimetilbenzol (6,5% com respeito na fração da gasolina) e aproximadamente 20% de o-xileno (2,6% na fração da gasolina). Os anéis aromáticos apresentam uma elevada estabilidade mediante a irradiação, reações que envolvem principalmente alquil substituintes em anéis aromáticos (desalquilação). Pelo método 2 aparece a maior formação de tolueno; alguns decrescem em xilenos e uma considerável redução de quantidade de aromáticos polimetilatos (Zaykina et al., 2001).

Uma nova técnica para aproveitar e explorar os óleos altamente viscosos e com elevado teor de enxofre utiliza a aplicação de RTC e craqueamento inicial mediante ozonólise (Zaykin e Zaykina, 2004). Foram estudadas duas variáveis que combinam a ação de radiação por ionização (elétrons e raios gama) e mistura contendo ozônio e ar, sendo:

- Variante 1: preliminarmente a carga é borbulhada mediante ar ionizado a temperatura ambiente e depois RTC a elevadas temperaturas;
- Variante 2: simultaneamente a carga é borbulhada mediante misturas de ozônio contendo ar e irradiação gama até a temperatura de 25-40°C.

As amostras são irradiadas por 2 MeV elétrons e raios gama de um acelerador linear de elétrons. O procedimento experimental é como segue: a alimentação ou carga de petróleo é borbulhada a temperatura ambiente, mediante ar atmosférico a um fluxo de 60 mg/kg.s na zona de máximo ar ionizado e elevadas concentrações de misturas reativas de ozônio, durante 10-40 minutos para posteriormente fazer RTC em mínimos valores de fluxo de doses e temperatura requeridas, para iniciar o craqueamento no intervalo de 1,2 a 1,5 kGy/s e 380 - 400 °C. Obtem-se assim:

- Diminuição na dose necessária para alcançar a máxima quantidade de produtos líquidos por RTC como também uma diminuição na temperatura inicial de craqueamento aproximadamente por 40 °C;
- Diminuição da quantidade de produto líquido RTC em aproximadamente 8-10%;
- Aumento da concentração de gasolina no produto líquido em 10%;
- Alterações nos hidrocarbonetos contidos na fração da gasolina (aumentando o número de isômeros e aromáticos, incrementando a octanagem).

Os efeitos podem ser causados pelas alterações na composição química da alimentação submetida à ação de ar ionizado, predominando ativação de componentes tais como hidrogênio atômico e ozônio (Zaykin e Zaykina, 2004).

- *Remoção de mercaptanos e dessulfuração*

A tecnologia utilizada para a remoção de enxofre de petróleos pesados é muito complexa e, além disso, pouco eficiente. No refino convencional a tecnologia faz que se reduza o enxofre a H₂S, e depois, se reduza a enxofre elementar (processo Klaus), mas este processo precisa de uma multi etapa de catalisadores, fazendo que tenha uma contínua substituição deles pelo acúmulo de resíduos (ácidos, alcalinos..etc).

Utilizando a técnica de radiação pode ser eficientemente reduzido os componentes sulfurados por reações de radiação induzida de hidrogenação, na qual o

hidrogênio extraído facilita a ruptura do hidrocarboneto. Os experimentos com misturas de hidrocarbonetos utilizando processo de radiação permitem a conversão de mercaptanos e outras espécies leves de enxofre a sulfonas, óxidos sulfúricos e ácidos (Zaykina et al., 2002).

O método de dessulfuração consta de duas etapas: a primeira é o processamento de radiação e a segunda consiste no método para extração da fração de enxofre oxidada. A primeira etapa demonstra que existe dessulfuração, mas o elevado nível de oxidação do enxofre é devido à dupla ativação do processo, por ativação de radiação e ativação pelo meio atmosférico, já que uma atmosfera de ar favorece a oxidação do processo.

O acúmulo de hidrogênio pode atrapalhar para a oxidação dos mercaptanos, mas um bom controle do ar combinado com o ozônio regula o grau de oxidação. O ozônio já foi utilizado como agente oxidante, mas para a radiação não é eficiente, além de ser muito custoso, demonstrando melhor eficiência a mistura dos dois (ar e ozônio).

A carga foi irradiada por 2 MeV em uma faixa de temperatura de 300-400°C em dois métodos, o primeiro chamado de “*stronger*” ou forte, no qual se utiliza uma dose de radiação de 6 kGy/s e uma dose total de 30 kGy, obtendo-se por este método uma elevada quantidade de combustíveis para motor. O segundo chamado de “*milder*” utiliza 2 kGy/s e 70 kGy de dose de radiação e total, respectivamente. Neste caso apresenta uma mudança na estrutura dos hidrocarbonetos, favorecendo à conversão dos componentes sulfurados e 80% da conversão dos mercaptanos, que foi melhorada por este método, sendo 90% do total do enxofre concentrado na fração líquida irradiada de temperatura de ebulição maior que 350 °C.

Foram observados pelos dois métodos baixa concentrações de mercaptanos, dissulfetos e sulfitos como produto da radiação. A análise química e espectroscopia IR apresentam dissulfetos, sulfonas, sulfóxidos, e ácidos sulfônicos nos produtos de radiação

pelo segundo método, já pelo primeiro aparece destruição de hidrocarbonetos e apresentam uma quantidade grande de hidrogênio que fazem a reação inversa, formando sulfeto a partir de dissulfetos. No entanto, a quantidade de dissulfetos foi baixa na análise.

Em relação com a qualidade na gasolina apresenta uma diminuição de 40 vezes de compostos com enxofre comparado com a técnica convencional de craqueamento. No IR o enxofre não ocorre na fração gasosa, ou seja, H_2S não foi observado, demonstrando que o enxofre retido está na fração líquida irradiada. A extração destes compostos (sulfonas, sulfóxidos, ácidos sulfônicos) dentro da fração líquida só ocorrerá depois da destilação e utilizando alguns solventes conhecidos, sendo que estes produtos são comerciais e especialmente utilizados na indústria metalúrgica e de mineração como agentes extratores de metais radioativos e raros (Zaykina et al., 2002).

- *Viscorredução*

O estudo compreende a ativação de uma alimentação de viscorredução (resíduo atmosférico) mediante a exposição de raio elétrons e ozônio. Um bom controle da dose de radiação e o fluxo de dose reduzem a quantidade de gás e coque, a radiólise é feita a temperatura ambiente. Resíduos atmosféricos com elevado conteúdo de vanadil porfirinas submetidos antes por ozonólise apresentam uma redução da concentração de vanadil porfirinas e um aumento de radicais utilizando uma corrente de raio elétron de 0,5 mA, energia de 6,5 MeV, feita a pressão atmosférica, dose de radiação 100-2000 kGy. As amostras irradiadas são submetidas depois a um viscorredutor com uma temperatura de 360-380 °C por 40-60 minutos.

As radiações até 500 kGy tem uma mudança devido às reações de protonação e desalquilação com a formação de produtos gasosos H_2 , CH_4 , e C_1-C_4 , além disso eluição de átomos de enxofre e oxigênio na forma de H_2S e H_2O , sendo que ocorreram especialmente a 200 kGy (Likhterova et al., 2005).

3.5 CONCLUSÃO

Neste Capítulo, foram revisados os principais estudos relacionados à técnica de craqueamento térmico e sua comparação com técnicas não convencionais. Os estudos evidenciaram a tentativa em aumentar a sua produtividade no processamento de resíduos de petróleo, porém para o ganho significativo das frações mais pesadas eles foram limitados. Neste ponto vale destacar que o novo procedimento de craqueamento térmico não convencional usando radiação via laser de CO₂ de resíduos super pesados de petróleo, proposta nessa Tese é inédito, o que é um diferencial importante para essa área de pesquisa.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.N.P. *Anuário Estadístico Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis*. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleos, 2011.

Abadie, E. *Craqueamento Catalítico*. Rio de Janeiro: Petróleo Brasileiro S.A PETROBRAS, 1997.

Amourette, Christiane., Baldacchino, Gérard., Balosso, Jacques., Belloni, Jacqueline., Berlin, Yuri. *Radiation chemistry: from basics to applications in material and life sciences*. EDP sciences, 2008.

Anchyeta, Jorge. *Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*, 1a edição, Jhon Wiley e Sons, Inc, 2011.

Batistella, C. B. *Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrifugo*. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1996.

Becker, J. *Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes*. Tulsa, Okla: PennWell Books, 1997.

Gray, M. *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. New York: M. Dekker, 1994.

Guozhong, W., Katsumura, Y., Matsuura, C., & Ishigure, K. Radiation effect on the thermal cracking of n-hexadecane. 1. Products from radiation thermal cracking. *American Chemical Society*, 36, 1973-1978, 1997.

Jardini, A. L. *Desenvolvimento de um sistema de estereolitografia térmica em três dimensões na construção de protótipos com a aplicação do laser de CO₂*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP, 2001.

Likhterova, N., Lunin, V., Torkhovskii, V., Fionov, A., & Serkovskaya, G. Initiation of vibreaking of atmospheric resid with an active electro beam. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 41, 341-355, 2005.

Lugão, A., Andrade e Silva, L. Status and future trends of radiation processing in Brazil. *Radiation and Physical Chemistry*, 52, 603-606, 1998.

Mirkin, G., Zaykina, R., & Zaykin, Y. Radiation Methods for upgrading and refining of feedstock for oil chemistry. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 311-314, 2003.

Passos Neves, Cristina. Coqueamento retardado. Curso para engenheiros de processamento, Petróleo brasileiro S.A. 5 edição, 2008.

Ramani, S., & Keller, A. *Patente Nº US 7,122,170*. Houston, TX-United States, 2000.

Ramani, S., Keller, A., & Panjala, D. *Patente Nº US 7,326,397*. Houston, TX-United States, 2008.

Reyes Lujan, J. Radiation treatment of pretroleum and petroleum products . 1. Effect of dose and dose rate on crude from poza rica/Ordenez, PEMEX. *Revista mexicana de física*, FA1-FA7, 1971.

Riazi, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions book*. Philadelphia,PA: ASTM international standards Worldwide, 2005.

Speight, J. *The Chemistry and Technology of petroleum*. 4 edição, New York: Marcel Dekker, 2006.

Topchiev, A., & Polak, L. Hydrocarbon radiolysis. *Academic Science Publishers*, 208, 1962.

Tovar Plazas, L., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., Batistella, C. B., Celis Ariza, O. J., Medina, L.C. Overview and computational approach for studying the physicochemical characterization of high-boiling-point petroleum fractions (350 C+). *Oil & gas science technology*, 67, 451-477, 2012.

Xu, Zhiyue., Reed, Claude B., Graves, Ramona., Parker, Richard. Rock perforation by pulsed ND:YAG laser. 23rd international congress on applications of lasers and electro-optics, 2004.

Xu, Z., Reed, C.B., Parker, R.A., Gahan, B.C., Graves, R.M., Figueroa, H. Laser rock drilling by a super-pulsed CO₂ laser beam. 22nd international congress on applications of lasers and electro-optics, 2003.

Zavyalov, N., In'kov, V., Lisovenko, N., & Punin, V. *Development of radiation technologies on VNIIEF LU-10-20 LINAC*. Moscow: Russian Federal Nuclear Center, 2001.

Zaykin, Y., & Zaykina, R. Bitumen radiation processing. *Radiation Physics and Chemistry*, 469-472, 2004.

Zaykin, Y., & Zaykina, R. stimulation of radiation thermal cracking of oil products by reactive ozone-containing mixtures. *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 473-476, 2004.

Zaykin, Y., & Zaykina, R. *Patente Nº WO 2007/070698 A2*. Opelika, Alabama-United States, 2007.

Zaykin, Y., Zaykina, R., & Mirkin, G. On energetics of hydrocarbons chemical reactions by ionizing irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 305-309, 2003.

Zaykin, Y., Zaykina, R., & Silverman, J. Radiation thermal conversion of paraffinic oil. *Radiation Physics and Chemistry*, 69, 229-238, 2004.

Zaykina, R., Zaykin, Y., Mamonova, T., & Nadirov, N. Radiation methods for demercaptanization and desulfurization of oil products. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 621-624, 2002.

Zaykina, R., Zaykin, Y., Mamonova, T., & Nadirov, N. Radiation thermal processing of high viscous oil from Karazhanbas field. *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 211-221, 2001.

Zaykina, R., Zaykin, Y., Mirkin, G., & Nadirov, N. Prospects for irradiation processing in the petroleum industry. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 617-620, 2002.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos adotados para o desenvolvimento deste trabalho em relação aos estudos experimentais e de simulação.

As etapas deste trabalho consistem resumidamente em cinco partes. A primeira etapa envolve uma caracterização da matéria prima, seguida da simulação do processo térmico com a finalidade de estudar a distribuição de temperatura na superfície e no interior das amostras. A terceira etapa corresponde à fase experimental de craqueamento térmico das frações pesadas de petróleo fazendo uso do processamento por laser de CO₂. Posteriormente, a avaliação da técnica é apresentada em uma penúltima etapa através da caracterização dos produtos obtidos e, finalmente uma comparação energética fazendo uso desta técnica em relação ao processo convencional de craqueamento térmico.

A Figura 4.1 apresenta a descrição detalhada de cada etapa envolvida e a sua importância para as etapas posteriores. A caracterização da matéria prima a ser processada é fundamental para o desenvolvimento e implementação do procedimento experimental e computacional de qualquer processo. Esta caracterização constitui na determinação de propriedades, de interesse para se estabelecer o processo e suas condições de operação, sendo físico-químicas, tais como, massa molar, densidade e grau API, assim como, as propriedades termofísicas e de transporte tais como, capacidade calorífica, condutividade térmica e entalpia fazem parte desta caracterização prévia.

Os dados das propriedades físico-químicas foram obtidos de trabalho anterior (Lopes Savioli, 2008). No entanto, no presente trabalho, valores de massa molar foram determinados experimentalmente por um método diferente do proposto por Lopes Savioli (2008), e serão detalhados posteriormente.

A capacidade calorífica, entalpia, condutividade térmica e a temperatura de início das reações de craqueamento (temperatura de craqueamento) foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (do inglês, DSC – Differential Scanning Calorimetry), assim como os parâmetros cinéticos das reações de craqueamento (energia de ativação, ordem da reação e fator pré-exponencial). O método experimental para a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) será detalhado em Capítulos posteriores. Por outro lado, a propriedade físico-óptica, profundidade de absorção do laser dentro do material foi determinada por espectroscopia de infravermelho.

As propriedades previamente mencionadas são necessárias para dar início à segunda etapa do projeto que envolve a simulação da distribuição de temperatura na superfície e no interior do material, cuja finalidade é se obter as melhores condições operacionais do laser para manter a amostra acima da temperatura de craqueamento. Alternativamente, foi construída uma câmara de reação para processamento das amostras tal como indica a sequência ilustrada na Figura 4.1.

A partir de dados da simulação os experimentos de craqueamento térmico usando laser de CO₂ foram realizados. Um melhor arranjo dos parâmetros operacionais do laser, tais como, potência, velocidade de varredura e número de varreduras foi estudado com a finalidade de encontrar o melhor aproveitamento dos resíduos, reduzindo a fração pesada e aumentando a leve. A avaliação da técnica é desenvolvida em uma quarta fase através da caracterização composicional e coloidal dos produtos obtidos, fração gasosa e líquida. Esta caracterização foi analisada por cromatografia gasosa e pela técnica de exclusão de tamanho sendo que os detalhes são descritos nos Capítulos 8 e 11, respectivamente.

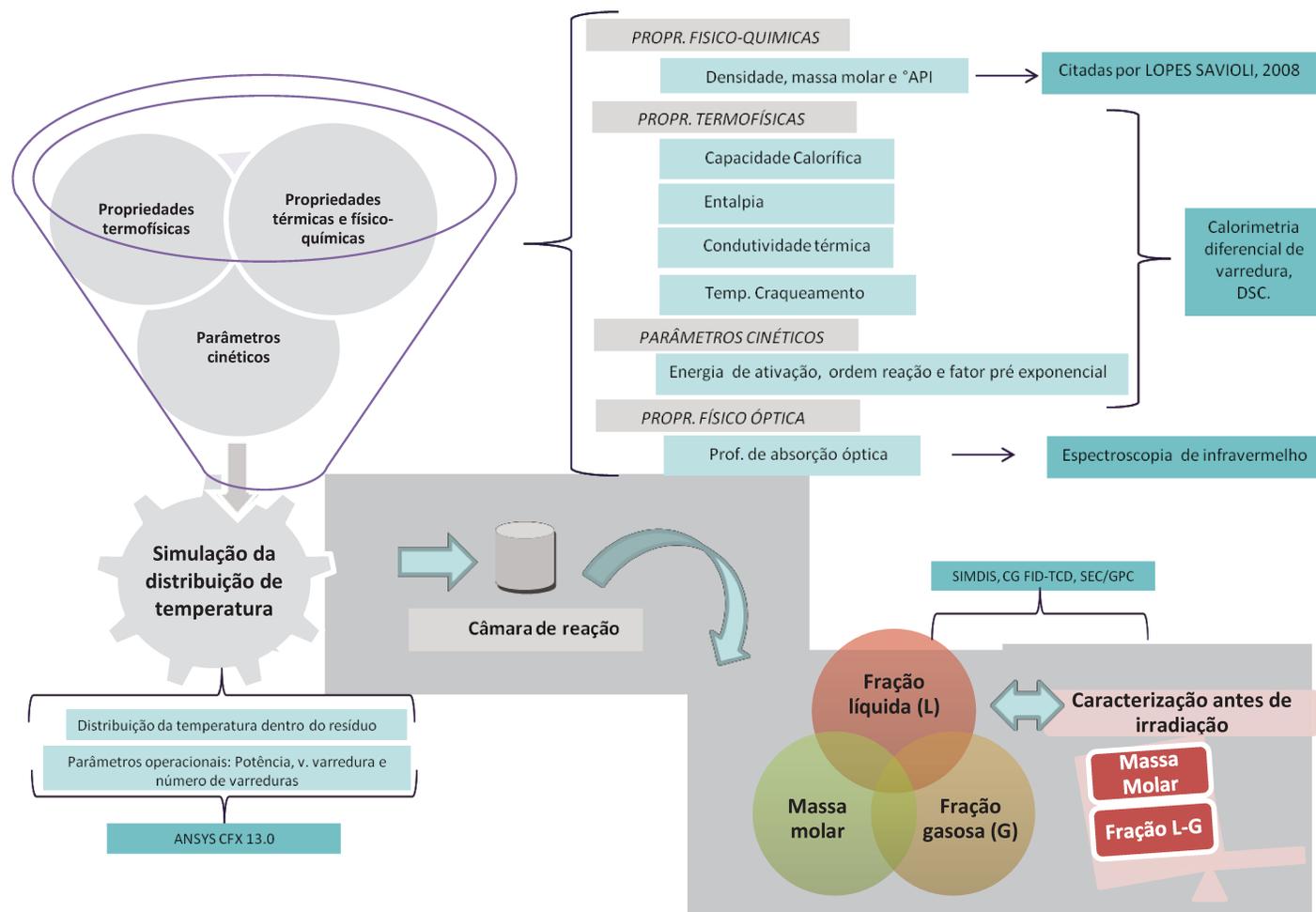


Figura 4.1 Esquema representando as etapas de desenvolvimento do projeto

4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.2.1 MATÉRIA PRIMA

As matérias primas para os experimentos são um resíduo atmosférico do petróleo *ETA* (400 °C+, resíduo pesado) obtido por destilação atmosférica convencional (segundo Norma ASTM-D2892) e seus cinco resíduos obtidos por destilação molecular (resíduos super pesados). O corte de petróleo foi processado no destilador molecular, segundo o trabalho de Lopes Savioli (2008) realizado no Laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP, operando a uma vazão de 585mL/h e a uma pressão de 0,133 Pa; tendo sido obtidos cinco resíduos, considerados super pesados, desta destilação a cinco temperaturas diferentes (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 Temperatura atmosférica equivalente (*TAE*) do corte pesado de petróleo e seus resíduos super- pesados obtidos pela destilação molecular (Lopes Savioli, 2008).

Resíduo	TAE (°C)
R	400
R1	414
R2	440
R3	500
R4	653
R5	707

4.2.2 LASER DE CO₂: FONTE DE RADIAÇÃO

O equipamento construído e instalado no LOPCA (Figura 4.2) é constituído por um laser de CO₂, um *scanner* óptico de varredura, uma plataforma elevadora e um software de apoio ao processo para comunicação e controle dos dispositivos opto-eletrônicos da máquina.

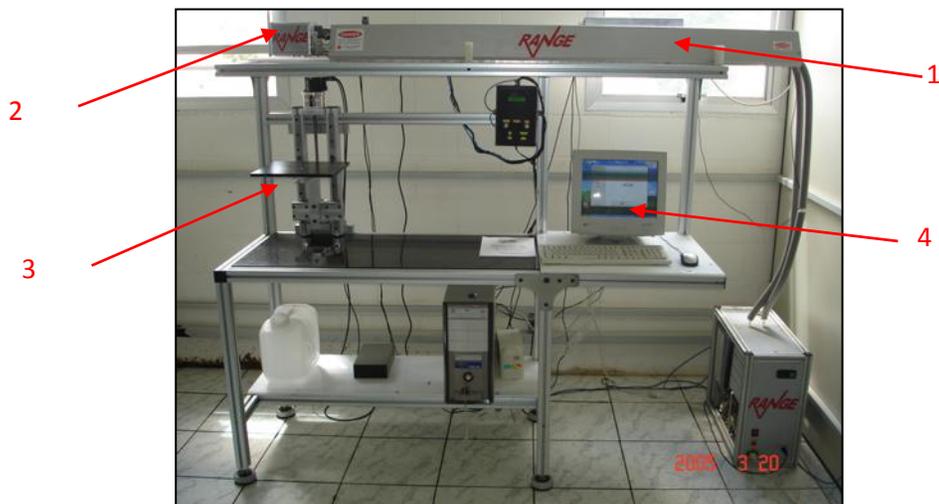


Figura 4.2 Sistema laser de CO₂ instalado no LOPCA/FEQ

A seguir é feita uma breve descrição dos componentes do sistema Laser de CO₂:

- ① *Laser de CO₂*, fabricado pela Range Laser, para o comprimento de onda 10,6 μm , potência nominal até 90W, diâmetro do feixe laser de 3,5 mm, operando no modo TEM₀₀ (modo transversal eletromagnético), unidade de controle de potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25°C de mínima e máxima temperatura, respectivamente;
- ② *Sistema Óptico de varredura laser de alta precisão*. O sistema consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com um diâmetro de 0,80 mm, e uma área de marcação de 120 x 120 mm. A ação sincronizada dos dois galvanômetros movimenta os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material de substrato em ambas direções X e Y. Um programa *RangeScan* de controle do laser, controla o movimento dos galvanômetros de acordo com o desenho selecionado pelo usuário. As duas placas de controle dos galvanômetros localizadas no sistema opto - eletrônico estão conectadas ao controle do computador por uma placa de

controle. A placa controla os parâmetros do laser que especificam as características do laser e o movimento do feixe laser quando posicionado. Um objeto é feito em micro-vetores e o feixe laser se movimenta entre o ponto inicial e final do vetor;

- ③ *Mesa elevadora*: é um conjunto eletromecânico de precisão, com deslocamento no eixo z (axial), acoplada a um motor de controle de passo de deslocamento de 10 μ m;
- ④ *Programa complementar de apoio*: o programa computacional foi desenvolvido especificamente para a parte experimental que controla o deslocamento da mesa elevadora e o movimento do dispositivo de dispersão sob a amostra, em sincronismo com o laser e com o módulo de controle. Todos os programas desenvolvidos e utilizados neste trabalho se encontram no Laboratório LOPCA e podem ser acessados mediante autorização.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMOFÍSICAS DAS FRAÇÕES PESADAS E SUPER-PESADAS DO PETRÓLEO.

4.3.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: DENSIDADE, MASSA MOLAR E GRAU API.

Os valores das propriedades físico-químicas foram citados no trabalho desenvolvido por Lopes Savioli (2008) e são resumidos na Tabela 4.2. Lopes Savioli (2008) determinou a densidade por picnômetro seguindo a norma ASTM D70, a massa molar foi determinada por osmometria de pressão de vapor e o grau °API que determina quão pesado é o petróleo, foi calculado pela correlação dada na equação 3.1.

Tabela 4.2 Propriedades físico-químicas dos resíduos pesados e super-pesados do petróleo ETA (400°C+)

Resíduo	Densidade a 20°C (kg/m ³)	Massa Molar a 60°C (kg/kmol)	Grau API
R (400 °C+)	970,0	541	12,5
R1 (414 °C+)	980,0	549	12,3
R2 (440 °C+)	980,8	596	12,2
R3 (500 °C+)	989,4	613	11,0
R4 (673 °C+)	1015,0	634	7,4
R5 (707 °C+)	1028,0	661	5,6

A massa molar dos resíduos de petróleo também foi determinada pelo método de cromatografia de exclusão de tamanho (do inglês, SEC) do tipo permeação em gel (do inglês, GPC), o qual permite identificar a distribuição da massa molar. No Capítulo 7, apresenta-se em detalhe a técnica e os resultados obtidos.

4.3.2 PROPRIEDADE FÍSICO-ÓPTICA: PROFUNDIDADE DE ABSORÇÃO ÓPTICA.

O coeficiente de absorção óptico determina a profundidade de penetração e o tempo de interação do feixe laser sobre a camada de resíduo de petróleo. A análise de espectroscopia de absorção por refletância difusa no equipamento *Thermo Nicole-Modelo IR-200 e Modelo S20*, pertencente ao Instituto de Química/UNICAMP, permite determinar a profundidade de absorção óptica por meio da transmitância de cada amostra. As amostras foram analisadas na região espectral de 3500-400 cm⁻¹, através da qual calculou-se o valor da transmitância em um comprimento de onda de 10,6 μm, correspondente ao laser de CO₂. O valor do coeficiente de absorção óptica foi determinado seguindo a Lei de *Beer-Lambert*, dado pela equação 4.1:

$$\delta = \frac{l}{-\log(T_r)} \quad 4.1$$

onde l é a espessura da amostra na análise (0,45 mm) dada em mm e T_r é o valor da transmitância.

A Figura 4.3, representa as transmitâncias para os resíduos pesados e super-pesados do petróleo *ETA*. A linha preta pontilhada identifica o inverso do comprimento de onda para o laser de CO_2 ($943,3 \text{ cm}^{-1}$), sendo os valores da profundidade de absorção óptica mostrados na Tabela 4.3.

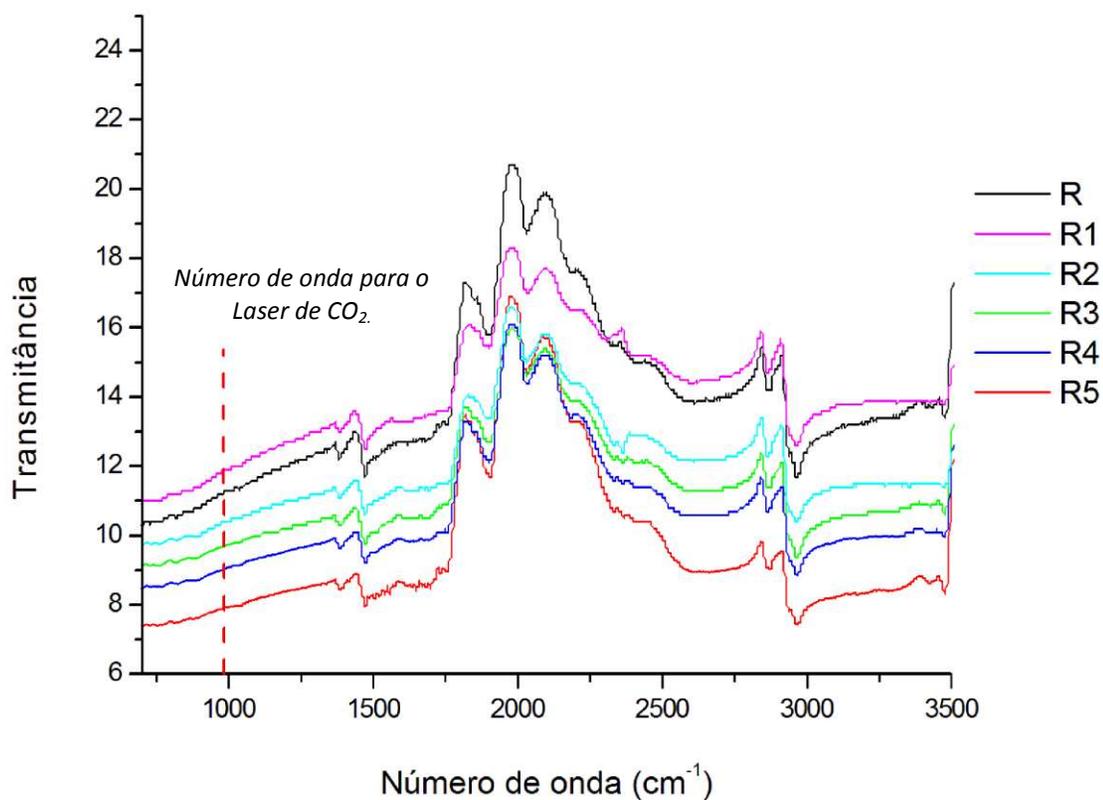


Figura 4.3 Espectros infravermelhos para os resíduos pesados e super-pesados do petróleo *ETA*.

Tabela 4.3 Valores de transmitância e profundidade de absorção óptica dos resíduos de petróleo *ETA*.

Resíduo	% Transmitância	Profundidade de absorção óptica (δ) (μm)
R (400 °C+)	11,50	0,479
R1 (414 °C+)	12,2	0,493
R2 (440 °C+)	10,60	0,462
R3 (500 °C+)	9,89	0,448
R4 (673 °C+)	9,22	0,435
R5 (707 °C+)	8,05	0,411

A análise da profundidade de absorção é importante para se conhecer o comportamento óptico dos resíduos sob a ação da radiação infravermelha. Porém, já o fato do resíduo absorver certa quantidade de energia indica que é possível fornecer calor nessa região e assim, tendo energia suficiente, craquear as frações de petróleo, que é objetivo desta Tese. Os resultados extraídos da Equação 4.1, apresentados na Tabela 4.3, mostram as pequenas profundidades em que ocorrem as absorções de energia. Com relação a este aspecto importante, deve ser considerado que quase toda a energia é efetivamente absorvida, mesmo que em uma camada relativamente fina da amostra. Os dados obtidos nesta análise são empregados para a fase da simulação. O fato de a absorção ocorrer em camadas relativamente delgadas pode implicar em projetos específicos de equipamentos para processamento de quantidades que atendam a uma demanda de processamento industrial.

O espectro infravermelho, além de reportar valores de transmitância para se saber quanta energia poder ser absorvida pelo resíduo, pode ser utilizado para identificar de uma forma qualitativa a presença de certos grupos moleculares presentes nos hidrocarbonetos. De acordo com a literatura, na Figura 4.3, para todos os resíduos em uma banda entre 1550-1450 cm^{-1} a presença de grupos aromáticos é identificada, e na banda entre 1650 – 1550 cm^{-1} a

vibração dos compostos com ligação dupla C=C do anel aromático está presente (Abdul-Halim et al., 1985). Este resultado comparado com a caracterização mediante o teste analítico SARA para os mesmos resíduos feitos no trabalho de Lopes Savioli (2008) e desenvolvido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da PETROBRAS (CENPES) reporta que todos os resíduos apresentam um teor aproximadamente de 47% de aromáticos totais. Deve ser salientado que o conteúdo de aromáticos identificado pelo número de carbono aromático presentes nestes grupos aumenta para os resíduos mais pesados.

4.3.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS: CAPACIDADE CALORÍFICA, ENTALPIA E CONDUTIVIDADE TÉRMICA.

Os dados das propriedades termofísicas foram determinados utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura, do inglês Differential Scanning Calorimetry (DSC). As metodologias para o cálculo destas propriedades são descritas em detalhe no Capítulo 5. Por outro lado, para o desenvolvimento deste trabalho, na questão de balanço de energia, assim como parte da simulação, é preciso determinar os parâmetros cinéticos das reações de craqueamento. Parâmetros cinéticos, tais como energia de ativação, ordem da reação e o fator pré-exponencial foram determinados também por calorimetria diferencial de varredura e a descrição detalhada da metodologia está no Capítulo 6.

4.4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DA MATÉRIA PRIMA E DOS PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO

A avaliação da proposta de craqueamento térmico fazendo uso de radiação via laser de CO₂ foi feita mediante a caracterização composicional dos produtos obtidos. O objetivo desta caracterização é fazer uma comparação dos teores dos compostos antes e depois de uma série de irradiações. A matéria prima assim como as frações obtidas (fração gasosa e líquida) foram caracterizadas por cromatografia gasosa. A fração líquida foi caracterizada pela técnica de destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (do inglês, HT-SimDI GC).

No Capítulo 8, é apresentada a descrição em detalhe da técnica. Por outro lado, a fração gasosa foi caracterizada por cromatografia gasosa com dois detectores FID/TCD, e o seu método encontra-se exposto no Capítulo 11.

4.5 CONCLUSÃO

Os métodos descritos neste Capítulo permitem desenvolver e avaliar o processo inovador de processamento de petróleo por laser de CO₂ na procura das melhores condições operacionais para obter um melhor aproveitamento dos resíduos pesados de petróleo.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul-Halim, A., Mohammed, A., & Hankish, K. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Fractions by infrared Spectroscopy. *Analyst*, 110, 1477-1480, 1985.

Lopes Savioli, M. *Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2008.

5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO USANDO CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Na indústria do petróleo é necessário ter o conhecimento das propriedades e características do reservatório, do óleo cru, das correntes de entrada e saída (produtos) como base fundamental para a otimização do processo em diferentes áreas tais como o projeto, controle e processamento. Propriedades, tais como a densidade, ponto de ebulição, massa molar e o índice de refração, são chamadas de propriedades físicas. Por outro lado, calor latente de evaporação, constantes de equilíbrio e fugacidade são denominadas propriedades termodinâmicas. Viscosidade, condutividade térmica, entalpia, capacidade calorífica, coeficiente de difusividade e tensão superficial encontram-se na categoria de propriedades termofísicas ou de transporte de fluidos (Riazi et al., 2005). As propriedades termodinâmicas de fluidos são normalmente calculadas por métodos, tais como correlações ou equações de estado e outras relações de pressão-volume-temperatura (PVT). Estes tipos de correlações e métodos têm um grau aceitável de exatidão e são utilizados quando os dados experimentais são escassos (Riazi e Al-Sahhaf., 1996). A Tabela 5.1 apresenta uma breve revisão de equações propostas para determinar certas propriedades para o petróleo e seus derivados por diferentes autores.

Tabela 5.1 Revisão bibliográfica de equações para o cálculo de propriedades termofísicas

Propriedade	Fonte
Ponto de ebulição, densidade, índice de refração, pressão, fator acêntrico, tensão superficial, parâmetro de solubilidade	(Riazi e Al-Sahhaf, 1996)
Temperatura crítica	(Riazi e Al-Sahhaf, 1996; León et al., 2008)
Viscosidade	(Baltatu et al., 1999; Guo et al., 2001; Tovar et al., 2012)
Condutividade térmica	(Riazi e Faghri, 1985; Baltatu et al., 1999; Guo et al., 2001; Tovar et al., 2012)
Capacidade calorífica	(Berkovich et al., 1997; Tovar et al., 2012)
Entalpia	(Rajeshwar et al., 1981; Merzlyakov e Shick, 2001)

O cálculo de valores de capacidade calorífica e entalpia para óleos crus e suas frações leves e pesadas utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi estudada em trabalhos anteriores (Rajeshwar et al., 1981; Fang et al., 1998; Zanier e Jackle, 1996; Bessières et al., 1999; Merzlyakov e Shick, 2001; Wunderlich et al., 1997), sendo esta técnica uma das mais utilizadas para a caracterização térmica. Por outro lado, em relação à condutividade térmica, Elam et al. (1999) propôs um método para determinar dados dessa propriedade para óleos crus com compostos altamente aromáticos e parafínicos. Um modelo para a condutividade térmica de frações de petróleo foi desenvolvido por Baltatu et al. (1999), o qual requer como único parâmetro de entrada o grau API e uma média do ponto de ebulição.

5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A técnica de calorimetria diferencial de varredura, DSC, é utilizada para quantificar a transição de temperaturas e calores de reação em materiais. A calorimetria diferencial de varredura de fluxo de calor é a técnica mais utilizada, na qual a amostra e um material de referência são colocados sobre um disco termoelétrico em um ambiente, seguindo uma programação de temperaturas. A Figura 5.1 mostra, de forma resumida, uma representação do sistema DSC, na qual os dois cadinhos, referência e amostra, são aquecidos obtendo medidas de fluxo de calor por dois sensores de temperatura localizados na parte de baixo da cada cadinho com a finalidade de obter um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Os fenômenos de transição de primeira ordem (endotérmicos e exotérmicos) são caracterizados por um pico e a área desses picos são proporcionais às mudanças da entalpia envolvidas nos processos endotérmico/exotérmicos.

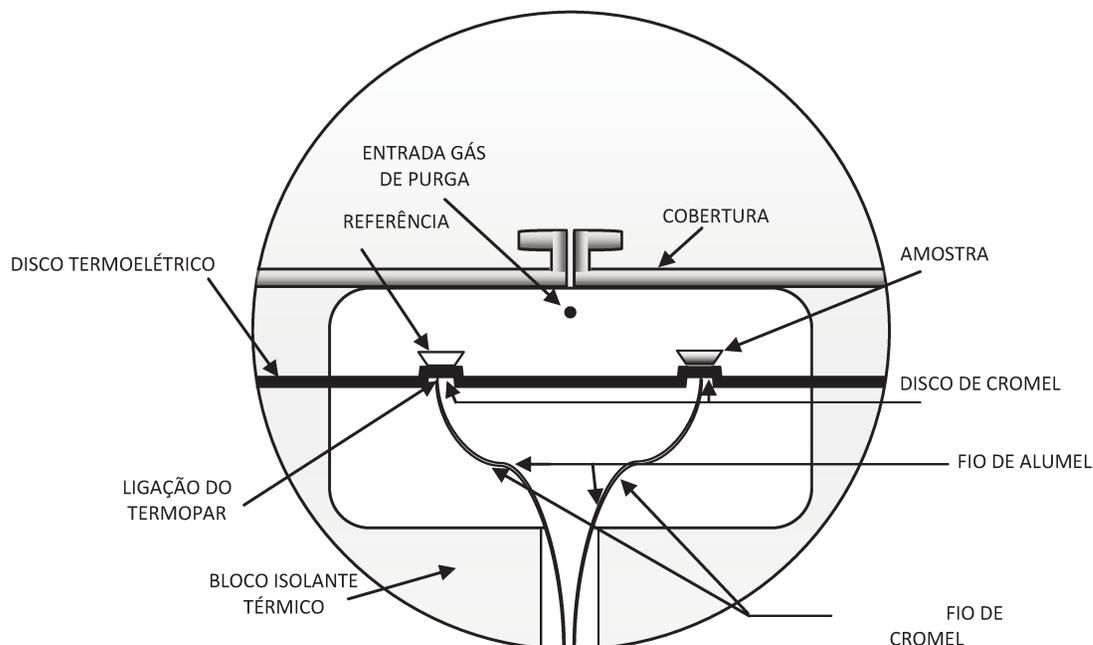


Figura 5.1 Representação esquemática do sistema DSC de fluxo de calor (Fonte: Marcus e Blaine, 1994.)

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para a caracterização térmica de diferentes materiais, no entanto, a técnica DSC é praticamente umas das mais utilizadas. A Tabela 5.2 reporta a contribuição feita por diferentes autores na determinação das propriedades térmicas usando essa técnica.

Tabela 5.2 Resumo dos estudos feitos para a determinação das propriedades térmicas utilizando DSC

Propriedade	Estudo	Fonte
Capacidade Calorífica e entalpia	-Valores da capacidade calorífica da mistura multicomponente na fase vapor com a temperatura à pressão atmosférica de frações de petróleo utilizando um equipamento de fluxo calorimétrico.	(Fang et al., 1998)
	-Valores de capacidade calorífica a elevadas pressões nas quais os dados experimentais foram utilizados para testar modelos termodinâmicos.	(Bessières et al., 1999)
	-Correlação linear entre a entalpia da decomposição de matéria orgânica em xisto betuminoso e a quantidade de querogênio.	(Rajeshwar et al., 1991)
	-Valores de capacidade calorífica e entalpia em óleo cru usando calorimetria diferencial de varredura modulada (MDSC)	(Fulem et al., 2008)
	-Valores de capacidade calorífica e entalpia em xisto betuminoso usando MDSC.	(Berkovich et al., 1997)
	-Valores de capacidade calorífica e entalpia de derivados do petróleo usando MDSC.	(Zanier e Jackle, 1996)
	-Valores de capacidade calorífica e entalpia em óleos parafínicos e naftênicos usando MDSC.	(Masson et al., 2006)

Condutividade térmica	-Dados de condutividade térmica de materiais sólidos, especialmente polímeros usando DSC.	(Camirand, 2004)
	-Condutividade térmica e dados de capacidade calorífica de polímeros por um sistema simultâneo de calorímetros diferenciais de varredura com potência compensada.	(Merzlyakov e Shick et al., 2001)
	-Dados experimentais de condutividade térmica do tetril usando MDSC.	(Weese, 2005)

O uso do método DSC para determinar valores de condutividade térmica do petróleo e seus derivados não tem sido explorado de uma forma ampla. Camirand et al. (2004) obtiveram dados de condutividade térmica de materiais sólidos, especialmente polímeros via DSC, fazendo uso de um método particular baseado no contato de resistências térmicas entre a amostra, forno e a referência a partir da inclinação referente à potência diferencial durante a transição, sendo esta inversamente proporcional à soma das resistências térmicas. Um estudo similar ao descrito anteriormente empregou Merzlyakov e Shick (2001) para polímeros, sendo que, neste caso, a espessura da amostra, área de contato com o forno do DSC, diâmetro e massa da amostra foram levados em consideração.

Baseando-se na revisão bibliográfica e como parte de uma etapa deste trabalho, a partir das medições de DSC, funções de distribuição contínuas foram ajustadas aos dados experimentais das propriedades termofísicas para os resíduos pesados e super-pesados de petróleo. O experimento foi desenvolvido em um calorímetro diferencial de varredura e as propriedades termofísicas, tais como a capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica foram correlacionadas pelo uso de termodinâmica contínua. A seguir, uma descrição detalhada de funções de distribuição é apresentada.

5.2 ABORDAGEM COMPUTACIONAL BASEADA NA TERMODINÂMICA CONTÍNUA - ACTC

A composição de uma mistura complexa com muitos componentes é de difícil determinação, como é o caso do petróleo. Sua composição fica ainda mais restrita quando são frações pesadas. Porém, a termodinâmica clássica (discreta) não apresenta uma formulação

capaz de descrever estes sistemas em toda a sua extensão. Pelo motivo da inviabilidade da aplicação da termodinâmica tradicional, uma nova alternativa do tratamento deste tipo sistemas é apresentada, a saber, a termodinâmica contínua. A metodologia consiste em agrupar, criteriosamente, os componentes da mistura, sendo o grupo tratado como um componente puro. Este tipo de procedimento é conhecido como agrupamento em pseudocomponentes (Carvalho, 2010).

Um método de caracterização de misturas complexas é obtido quando as variáveis de distribuição são consideradas contínuas. Neste caso, são usadas funções de distribuição de probabilidade (PDF). As funções de distribuição de probabilidade foram desenvolvidas para medir um experimento estatístico com a sua probabilidade de ocorrência. A probabilidade de distribuição pode ser classificada como discreta ou contínua, ou semi contínua dependendo especialmente da variável que pode ser levada em conta; se o valor está entre dois valores específicos, esta é chamada de variável contínua; ao contrário, é chamada de variável discreta. A função de probabilidade contínua difere das discretas de várias maneiras como a probabilidade que uma variável aleatória contínua assuma um determinado valor é zero. Neste sentido, funções de probabilidade contínuas não podem ser expressas de forma tabular, de forma que uma equação é utilizada para descrevê-la. Como consequência, a equação que descreve a função de probabilidade contínua é denominada como função densidade de probabilidade. No presente trabalho, funções de probabilidade contínuas foram consideradas para ser ajustadas às propriedades térmicas.

Diversas funções de distribuição têm sido empregadas para os cálculos relacionados com a indústria do petróleo. Vazques e Briano (1993) estudaram a condutividade térmica da mistura de hidrocarbonetos baseada na abordagem de termodinâmica contínua, na qual a temperatura normal de ebulição e os parâmetros de Watson foram utilizados como variáveis de caracterização. Souahi e Kaabeche (2008) propuseram uma abordagem empírica para estimar as propriedades críticas e fator acêntrico de frações de petróleo baseadas em seus pontos de

ebulição e densidade, pelo uso de algoritmos genéticos e empregando um conjunto de dados de 109 diferentes hidrocarbonetos. As propriedades para frações leves de petróleo procedentes de dados da destilação ASTM D86 foram determinadas por um modelo de caracterização molecular explícito (MECM), obtendo assim mais de 20 propriedades termodinâmicas e de transporte (Albahri, 2006). Neau et al. (1993) apresentaram uma predição de propriedade P-V-T de petróleos usando a equação modificada de estado de Peng-Robinson. Uma comparação de probabilidades de distribuição para dados da destilação de frações de petróleos foi analisada por Sanchez et al em 2007. Eles reportaram que as funções de distribuição com quatro parâmetros apresentaram melhor ajuste em comparação com a de três parâmetros; as funções Weibull extreme, Kumaraswamy e Weibull foram identificadas como as melhores funções de distribuição para o ajuste dos dados de destilação (Sanchez et al., 2007). As funções de distribuição Gamma, Gaussiana e Riazzi, assim como a simples função exponencial decrescente, têm sido utilizadas para o cálculo do ponto de ebulição de uma complexa mistura de frações de petróleo empregando o conceito da termodinâmica contínua (Vakili et al., 2001). A função Gamma tem sido usada para representar a distribuição molar de alquilbenzenos e a distribuição Gaussiana para os de componentes poliaromáticos em uma fração de C_{11}^+ (Sportisse et al., 1997). Neste trabalho, três funções de distribuição contínua foram ajustadas aos dados experimentais obtidos na análise de DSC. Funções de distribuição exponencial crescente e decrescente foram ajustadas aos dados de capacidade calorífica e condutividade térmica, respectivamente. No caso dos dados da entalpia, a função de distribuição de Boltzmann foi empregada. Na Tabela 5.3, apresentam-se as funções utilizadas neste trabalho para a capacidade calorífica, condutividade térmica e entalpia.

Tabela 5.3 Funções de distribuição de probabilidade para as propriedades térmicas

Equação	Função	Propriedade	Número de parâmetros	PDF
5.1	Exponencial crescente (A,B,C)	Capacidade calorífica	3	$A + B \exp\left(\frac{T}{C}\right)$
5.2	Exponencial decrescente (A,B,C)	Condutividade térmica	3	$A + B \exp\left(\frac{-T}{C}\right)$
5.3	Boltzmann (A, B,C, D)	Entalpia	4	$B + \frac{(A - B)}{1 + \exp\left(\frac{T - C}{D}\right)}$

A, B, C e D são os parâmetros e T é a temperatura.

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1 AMOSTRAS

As amostras incluem uma fração de petróleo brasileiro e seus resíduos pesados (ETA é um nome simbólico para identificar o petróleo não-comercial). A fração de petróleo é um resíduo atmosférico procedente do óleo cru ETA, o qual foi processado segundo a ASTM D2892 a uma temperatura atmosférica equivalente a 673 K+. Os resíduos pesados (resíduos de vácuo da destilação molecular R1-R5) foram obtidos por destilação molecular em condições de operação de pressão e fluxo de alimentação de 0,133 Pa e 585 mL/h, respectivamente (Lopes, 2008). Os graus API, densidade específica, massa molar e temperatura atmosférica equivalente (TAE) das frações de petróleo são expostos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Propriedades físicas e composição dos resíduos pesados do petróleo ETA

<i>Propriedades</i>	Resíduo atmosférico	Resíduos pesados da destilação molecular				
	<i>R</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R5</i>
TAE (K)	673	687	713	773	926	980
Densidade específica*	0,9700	0,9800	0,9808	0,9894	1,0150	1,0280
Massa Molar *(kg/kmol)	541	549	596	613	634	661
API*	12,5	12,3	12,2	11,0	7,4	5,6
Composição* (%)						
Saturados	-	19	21	16	10	5
Aromáticos	-	46	45	47	37	37
Resinas	-	21	21	24	32	32
Asfaltenos	-	14	13	13	21	26

* Dado experimental obtido por Lopes 2008

5.3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NO DSC

Os experimentos foram desenvolvidos em um sistema DSC 823e da marca Mettler-Toledo STARe (Figura 5.2). O módulo DSC foi calibrado utilizando o elemento químico índio (In) para uma taxa de aquecimento linear de 10 K/min, em uma faixa de temperatura de 394 a 454 K, com uma massa de 6,3 mg de índio e com uso de nitrogênio líquido para criar uma atmosfera inerte. Posteriormente, um método Saphira baseado na norma ASTM D823e foi programado com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min a uma taxa de aquecimento de 20 K/min, entre 300 e

800 K, com uma massa de Saphira de 25,53 mg. Uma vez finalizado o método Saphira, 10 mg de amostra a ser analisada foram colocadas em um cadinho de alumínio de 40 μ L, tampado a pressão e colocado dentro do forno juntamente com outro cadinho vazio, sendo este de referência; o mesmo procedimento empregado no método Saphira foi utilizado. Cada amostra foi analisada em duplicata. Dados de capacidade calorífica e entalpia foram processados com o uso do Software Start^e (versão 9.0.1 ligado ao módulo DSC), baseado nas respectivas curvas de DSC. O fluxo de calor nesta abordagem é baseado no equivalente à lei de Ohm, dado pela equação 5.4:

$$dQ/dt = dT/R_s \quad 5.4$$

sendo Q é o calor, t é tempo, T é temperatura, R_s é a resistência térmica do disco termoeletrico (Marcus e Blaine, 1994).

A partir dos valores de fluxo de calor e o diferencial de temperatura entre o disco de cromel e o lado oposto da amostra (superfície superior da amostra), a condutividade térmica pode ser calculada utilizando a equação 5.5:

$$dQ/dt = -\lambda A_s dT/dx_s \quad 5.5$$

sendo dQ/dt o fluxo de calor em W, λ a condutividade térmica em $W.K^{-1}.m^{-1}$, T a temperatura em K, x_s a espessura da amostra em m e A_s a área transversal da amostra (área do cadinho) em m^2 .

Os dados de fluxo de calor são determinados pelo sistema DSC e foram feitas certas considerações para o cálculo da condutividade térmica: (i) a área de secção transversal (A_s) do cadinho é $\pi d^2/4$, (ii) a espessura da amostra é considerada constante durante o procedimento e seu valor é de aproximadamente 1 mm, (iii) o fluxo de calor entre a superfície superior da

amostra e a tampa do cadinho é considerada zero e, como consequência, a temperatura no lado oposto (superfície superior da amostra) é assumida como a temperatura obtida se o cadinho estivesse vazio, ou seja a temperatura do cadinho de referência sobre o disco de cromel.



Figura 5.2 Sistema térmico de calorimetria diferencial de varredura DSC, instalado no LOPCA -FEQ

5.3.3 CORRELAÇÕES DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

As correlações para as propriedades termofísicas na indústria do petróleo têm sido desenvolvidas por muitos autores, tal como se descreveu no início deste Capítulo. Trabalhos anteriores têm identificado e analisado certas correlações que apresentam um bom grau de precisão e concordância frente aos dados experimentais para frações pesadas de petróleo, sendo estas correlações escolhidas para este estudo (Tovar et al, 2012).

A correlação proposta por Kesler e Lee (Kesler e Lee, 1976) para a capacidade específica apresentou um desvio médio absoluto (ADD) de 2,61% comparado com outras correlações estudadas por Tovar et al. (2012). O grau API, densidade e a média do ponto de ebulição são os parâmetros de entrada:

$$C_p = A_1 + A_2T + A_3T^2 \quad 5.6$$

na qual,

$$A_1 = -1,7126 + (0,23722 + 0,24907d_{15,6/15,6})K_{API} + \frac{1,14982 - 0,046535K_{API}}{d_{15,6/15,6}} \quad 5.7$$

$$A_2 = (10^{-4})(1 + 0,82463K_{API}) \left(1,12172 - \frac{0,27634}{d_{15,6/15,6}} \right) \quad 5.8$$

$$A_3 = (10^{-8})(1 + 0,82463K_{API}) \left(2,9027 - \frac{0,70958}{d_{15,6/15,6}} \right) \quad 5.9$$

sendo C_p é capacidade calorífica em $\text{BTU}^\circ\text{F}^{-1}\text{lb}^{-1}$, T é temperatura em $^\circ\text{F}$, $d_{15,6/15,6}$ é densidade a 15,5/15,6 $^\circ\text{C}$ e K_{API} é o fator de caracterização na qual $K_{API} = PEM^{1/3}/d_{15,6/15,6}$ e PEM é a média no ponto de ebulição em $^\circ\text{F}$.

No caso da entalpia, a correlação previamente mencionada foi integrada em função da temperatura baseada no conceito termodinâmico de capacidade calorífica.

Duas correlações para a condutividade térmica foram comparadas por Tovar et al. (2012) a correlação de Aboul-Seoud (Aboul-Seoud e Moharam, 1999), a qual requer como dado de entrada a densidade específica e a correlação feita por Riazi (Riazi e Faghri, 1985) tendo a densidade específica e temperatura de ebulição como parâmetros de entrada. Tovar et al. (2012) concluíram que a primeira correlação (Equação 5.10) tem um melhor grau de concordância (aproximadamente 6,60% de desvio médio absoluto (ADD)) comparado com 11,80% da correlação feita por Riazi (referencia) para os dados de condutividade térmica das frações pesadas de petróleo.

$$\lambda = 2,540312 \left(\frac{\gamma}{T} \right)^{0,5} - 0,0144485 \quad 5.10$$

sendo λ condutividade térmica em $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, γ é a densidade específica e T é temperatura em K .

5.3.4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PARA AS FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

Os dados experimentais foram ajustados por uma regressão não-linear para obter o conjunto de parâmetros ótimos das funções de distribuição de probabilidade. O critério de otimização foi a minimização da soma da regressão dos quadrados (RSS) dada pela seguinte equação:

$$RSS = \sum (y_{exp,i} - y_{cal,i})^2 \quad 5.11$$

na qual $y_{exp,i}$ e $y_{cal,i}$ representam os dados experimental e calculado da propriedades termofísicas da fração de petróleo, respectivamente. O conjunto dos parâmetros ótimos foi ajustado pela abordagem de termodinâmica contínua utilizando a ferramenta computacional FORTRAN-90.

5.3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades termodinâmicas: Capacidade calorífica e entalpia

Uma relação proporcional entre os dados de capacidade calorífica/entalpia e a composição química tem sido identificada em trabalhos prévios (Masson et al., 2006). No entanto, um incremento nos dados da capacidade calorífica para as frações de petróleo com menor massa molar é apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4. Além disso, é possível ver que o resíduo R2 apresenta valores maiores de capacidade calorífica/entalpia em comparação aos outros resíduos. Baseado na composição química (ver Tabela 5.4) esta fração de petróleo tem um maior teor de compostos saturados em relação à fração R1, aproximadamente 21%, devido à temperatura necessária para a separação por pontos de ebulição no destilador molecular. Um comportamento baseado na composição aromática e de resinas é apresentado nas curvas de capacidade calorífica/entalpia referentes aos resíduos R4 e R5, nas quais valores próximos são encontrados possivelmente por conter o mesmo teor de compostos aromáticos e de resinas nos dois resíduos.

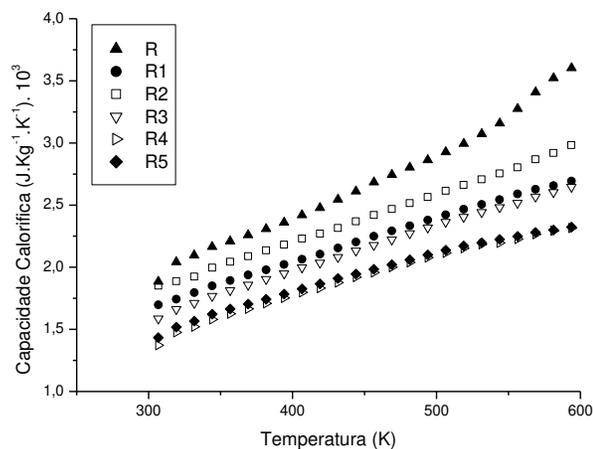


Figura 5.3 Curva de capacidade calorífica para as frações de petróleo ETA

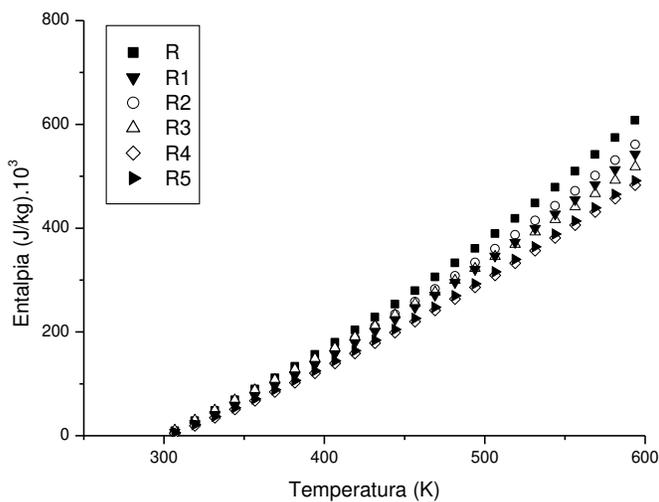


Figura 5.4 Curva de entalpia para as frações de petróleo ETA

De acordo com os dados das Figuras 5.3 e 5.4, as frações pesadas de petróleo têm valores de entalpia e capacidade calorífica próximos de zero - $6 \times 10^5 \text{ J.Kg}^{-1}$ e $1300 - 3700 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente. Uma relação diretamente proporcional entre as transições de entalpia e o conteúdo de parafinas (*wax*) tem sido identificada por trabalhos anteriores (Hansen et al., 1991), mas, neste caso de estudo, não foi encontrada devido à elevada faixa de temperatura na

qual se trabalhou. No entanto, uma relação entre os dados de entalpia e temperatura foi estabelecida, sendo mostrada na Tabela 5.5.

A Tabela 5.5 apresenta o conjunto de parâmetros das funções de distribuição de probabilidade para a capacidade calorífica e entalpia. A correlação de Lee & Kesler para a capacidade calorífica e entalpia apresentou um bom grau de concordância com um desvio médio de aproximadamente 5,95% e 2,09%, respectivamente. As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam os dados experimentais, os correlacionados e os obtidos pela abordagem da termodinâmica contínua para as frações estudadas. O desvio médio absoluto para as funções de distribuição foram de 2,15% e 1,15% para a capacidade calorífica e a entalpia, respectivamente.

Tabela 5.5 Funções de distribuição obtida pela abordagem computacional da termodinâmica contínua para as propriedades termofísicas das frações de petróleo

Resíduo	Capacidade calorífica	Entalpia	Condutividade Térmica	Equação
R	$C_p = -1,20 + 2,20 \exp\left(\frac{T}{921,89}\right)$	$H = 2844,45 + \frac{-3226,41}{1 + \exp\left(\frac{T-847,05}{272,73}\right)}$	$\lambda = 0,04997 + 0,7996 \exp\left(\frac{-T}{137,92}\right)$	5.15
				5.16
				5.17
R1	$C_p = -2,80 + 3,7 \exp\left(\frac{T}{1400}\right)$	$H = 2984,37 + \frac{-3370,72}{1 + \exp\left(\frac{T-844,32}{268,14}\right)}$	$\lambda = 0,04996 + 0,7996 \exp\left(\frac{-T}{137,95}\right)$	5.18
				5.19
				5.20
R2	$C_p = -3,80 + 4,0 \exp\left(\frac{T}{911,82}\right)$	$H = 2602,82 + \frac{-3969,71}{1 + \exp\left(\frac{T-838,0}{283,60}\right)}$	$\lambda = 0,04996 + 0,7996 \exp\left(\frac{-T}{137,91}\right)$	5.21
				5.22
				5.23
R3	$C_p = -3,0 + 3,8 \exp\left(\frac{T}{1400}\right)$	$H = 2652,48 + \frac{-3084,95}{1 + \exp\left(\frac{T-811,46}{267,24}\right)}$	$\lambda = 0,04995 + 0,7998 \exp\left(\frac{-T}{139,58}\right)$	5.24
				5.25
				5.26
R4	$C_p = -3,8 + 3,8 \exp\left(\frac{T}{1136,05}\right)$	$H = 2864,69 + \frac{-3206,47}{1 + \exp\left(\frac{T-884,71}{275,60}\right)}$	$\lambda = 0,04997 + 0,7999 \exp\left(\frac{-T}{137,96}\right)$	5.27
				5.28
				5.29
R5	$C_p = -3,6 + 4,0 \exp\left(\frac{T}{1400}\right)$	$H = 2653,89 + \frac{-3006,52}{1 + \exp\left(\frac{T-850,33}{273,85}\right)}$	$\lambda = 0,04999 + 0,8002 \exp\left(\frac{-T}{137,95}\right)$	5.30
				5.31
				5.32

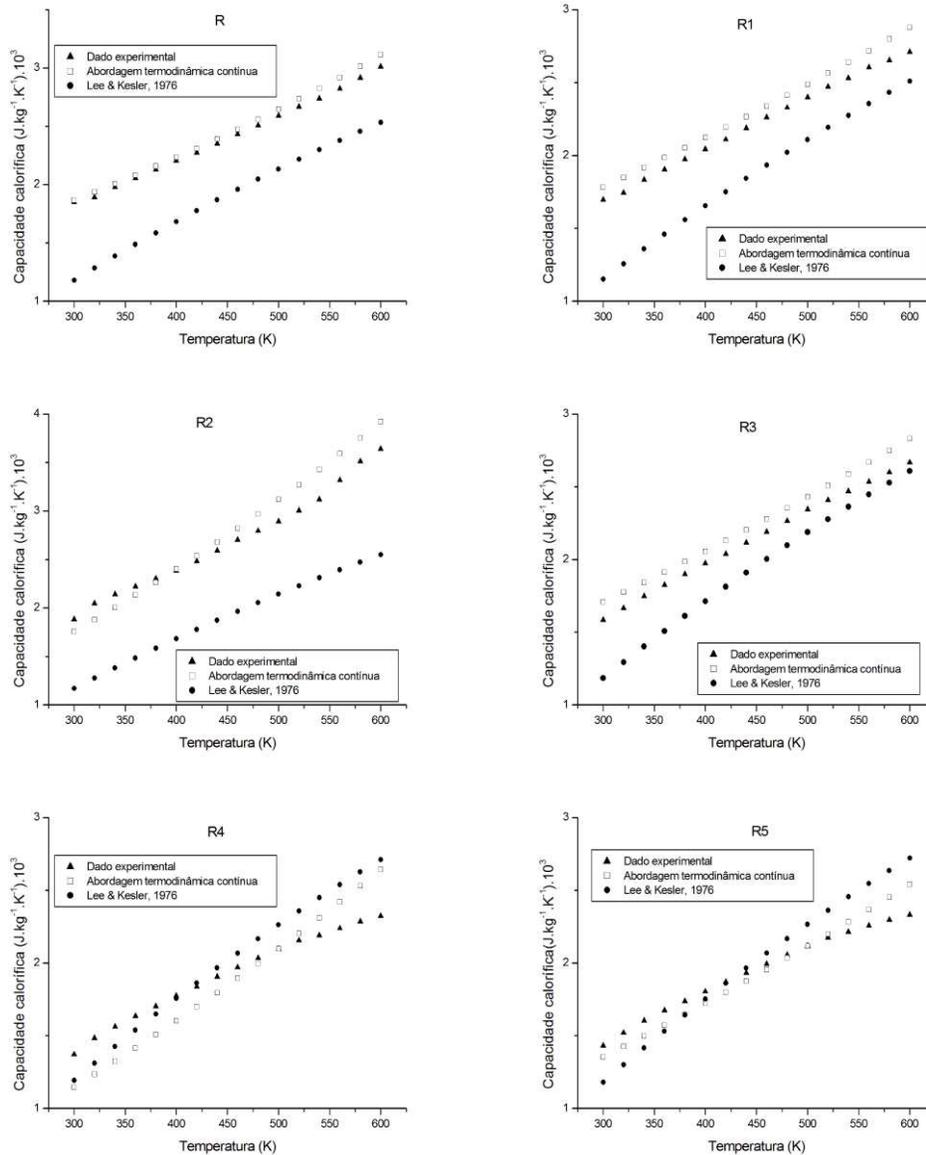


Figura 5.5 Comparação de valores de capacidade calorífica por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.

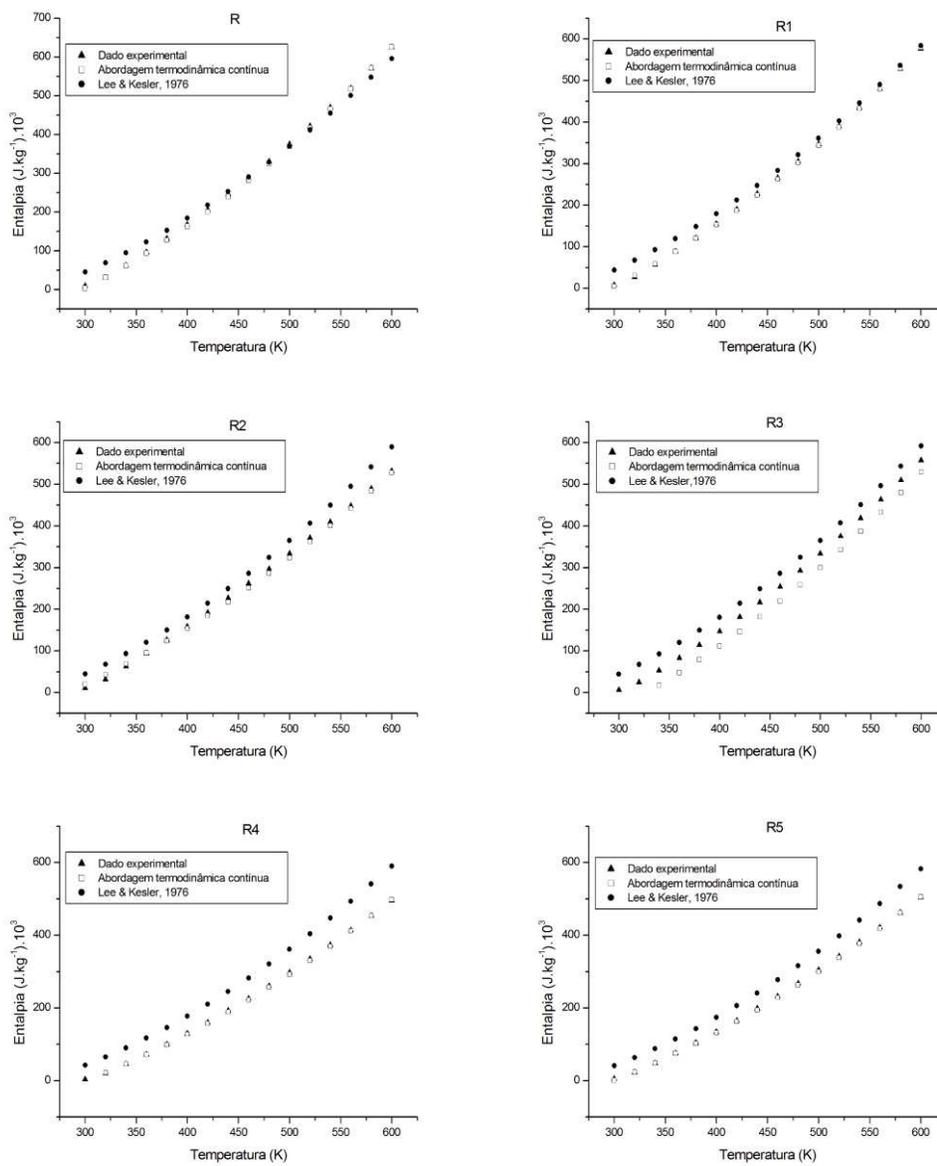


Figura 5.6 Comparação de valores de entalpia por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.

Condutividade térmica

Os dados de condutividade térmica apresentaram uma boa concordância com dados experimentais para frações de petróleo encontradas na literatura (Aboul-seoud e Moharam, 1999). Usualmente, a condutividade térmica para parafinas puras e compostos aromáticos decresce levemente com um incremento na temperatura (Elam et al., 1989), por consequência, uma diminuição de valores de condutividade térmica com aumento da temperatura para as frações de petróleo foram obtidos (Figura 5.7). Uma correlação direta com a composição não foi identificada, provavelmente devido ao fato de que frações de petróleo se constituem de uma mistura complexa de parafinas e compostos aromáticos, entre outros componentes.

Uma função de distribuição exponencial decrescente foi ajustada para os valores experimentais de condutividade térmica (Figura 5.8) e os parâmetros para a abordagem computacional por termodinâmica contínua também foram estimados e são apresentados na Tabela 5.5. Os resultados apresentaram um desvio médio de 2,67%, o que pode ser considerado como adequado. A correlação de condutividade térmica proposta por Aboul-Seoud e Moharam (1999), foi empregada e um desvio médio de aproximadamente 6,75 % foi apresentado.

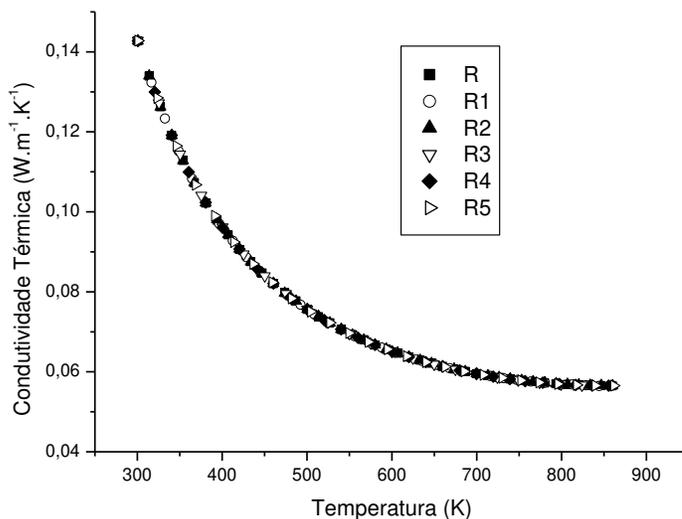


Figura 5.7 Curva de condutividade térmica para as frações do petróleo ETA.

A Tabela 5.6 reporta os valores de desvio médio entre os dados experimentais com os dados obtidos pelas correlações e a abordagem computacional. Valores de desvio médio de 4,09-7,45% e 0,25-5,37% foram calculados para a correlação de Lee-Kesler e ACTC nos valores da capacidade calorífica, respectivamente. Por outro lado, no caso da entalpia a correlação e a abordagem apresentaram dados de desvio médio entre 0,63-2,96% e 0,73-1,50%, respectivamente. Os resultados das propriedades termofísicas, obtidos por termodinâmica contínua, foram empregados como parâmetros de entrada no balanço de energia assim como na simulação do processo térmico, o que vem a ser de grande interesse para o desenvolvimento apresentado nesta Tese.

Tabela 5.6 Desvio médio dos resultados entre ACTC e correlações com os dados experimentais das propriedades termofísicas dos resíduos de petróleo ETA

<i>Amostra</i>	<i>% Desvio médio</i>					
	<i>Capacidade Calorífica</i>		<i>Entalpia</i>		<i>Condutividade Térmica</i>	
	Lee & Kesler	ACTC	Lee & Kesler	ACTC	Aboul-Seoud & Moharam	ACTC
R	6,48	0,25	1,46	1,32	6,81	2,78
R1	7,45	0,87	2,55	0,80	6,80	2,47
R2	4,05	2,82	0,63	1,15	6,80	2,51
R3	7,45	1,12	2,96	1,38	6,42	3,25
R4	4,90	5,37	2,91	0,73	6,81	2,48
R5	5,41	2,45	2,08	1,50	6,82	2,48
%ADD	5,95	2,15	2,09	1,15	6,75	2,67

*ACTC: Abordagem computacional usando termodinâmica contínua

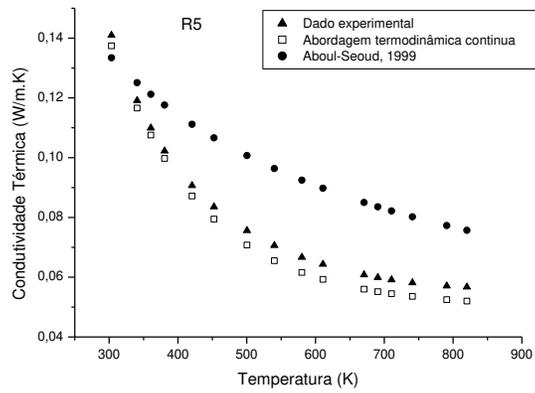
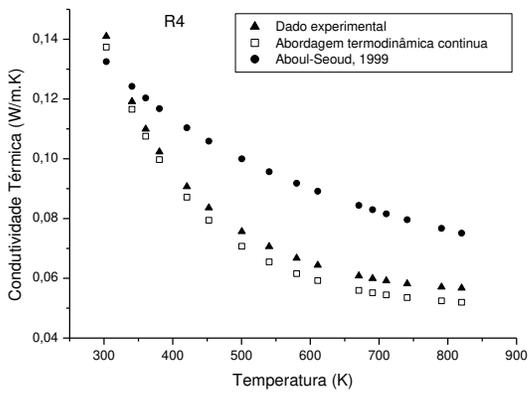
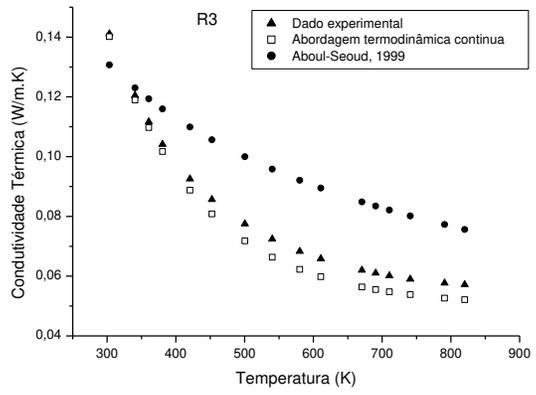
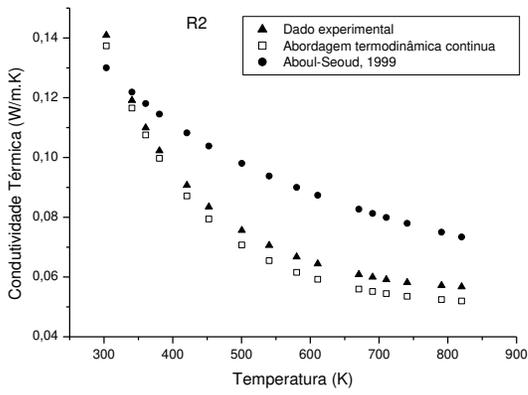
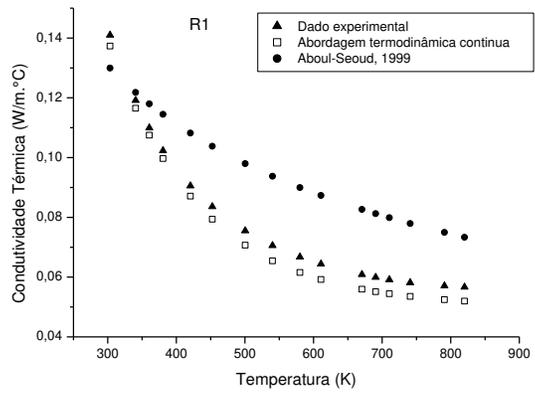
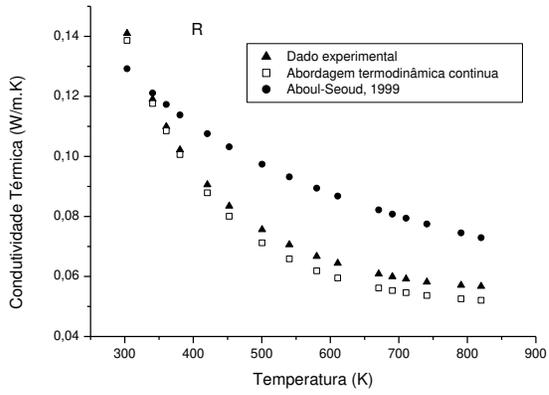


Figura 5.8 Comparação de valores de condutividade térmica por função de distribuição, correlação e dados experimentais para as frações de petróleo ETA.

5.4 CONCLUSÕES

As propriedades termofísicas das frações pesadas do petróleo ETA foram estimadas por funções de distribuição contínua. Os resultados apresentaram valores de capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica entre $1300\text{-}3700 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $0\text{-}6 \times 10^5 \text{ J.Kg}^{-1}$, $0.05\text{-}0.14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivamente. A abordagem computacional por termodinâmica contínua para a capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica mostraram 2.15, 1.15 e 2.67 % de desvio médio, respectivamente. Em comparação com outros métodos encontrados na literatura para estas propriedades, uma boa concordância e confiabilidade de dados foram obtidas. Desta forma, os dados obtidos pela abordagem computacional são utilizados para a simulação e modelagem do processo de craqueamento térmico via laser de CO_2 nesta Tese.

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aboul-seoud, A. L., & Moharam, H. M. *Trans Icheme* , 248, 1999.
- Albahri, T. A. (2006). Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions. *Fuel* , 748, 2006.
- Baltatu, M. E., Chong, R. A., Huber, M. L., & Laesecke, A. Transport properties of petroleum fractions. *International journal of themophysics* , 85, 1999.
- Berkovich, A. J., Young, B. R., Levy, J. H., Schmidt, S. J., & Ray, A. Thermal characterization of Australian oil shales. *Journal of thermal analysis* , 737, 1997.
- Bessières, D., Saint-Guirons, H., & Daridon, J. L. Measurement and calculation of heat capacity o heavy distillation cuts under pressure up to 40 MPa. *Journal of thermal analysis and calorimetry* , 39, 1999.
- Camirand, C. P. Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry . *Thermochimica acta* , 1, 2004.
- Carvalho Rodrigues, Ricardo. Simulação da destilação de misturas contínuas utilizando o método de momentos fechados por quadratura. Tese de doutorado, UFRJ. 2010.
- Elam, S. K., Tokura, S., & Altenkirch, R. A. Thermal conductivity of crude oils. *Experimental thermal and fluid science* , 1, 1989.
- Fang, W. J., Yu, Q. S., Zong, H. X., & Lin, R. S. Calorimetric determination of the vapor heat capacity of petroleum cuts. *Fuel* , 895, 1998.

Flynn, J. H., & Levin, D. M. A method for the determination of thermal conductivity of sheet materials by differential scanning calorimetry. *Thermochimica acta* , 93, 1988.

Fulem, M., Becerra, M., Hasan, M. D., Zhao, B., & Shaw, J. M. Phase behaviour of maya crude oil based on calorimetry and rheometry. *Fluid phase equilibria* , 32, 2008.

Guo, X. Q., Sun, C. Y., Rong, S. X., Chen, G. J., & Guo, T. M. Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids. *Journal of petroleum science and engineering* , 15, 2001.

Handbook of exponential and related distribution for engineers and scientists. Boca raton, FL: Taylor and Francis Group, 2006.

Hansen, A. B., Larsen, E., Pedersen, W. B., & Nielsen, A. B. Wax precipitation from north sea crude oils. 3. precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels* , 914, 1991.

Kesler, M. G., & Lee, B. I. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon processing* , 153, 1976.

León, A. Y., Parra, M., & Grosso, J. L. Estimation of critical properties of typically colombian vacuum residue sara fraction. *CT&TF-Ciencia, Tecnologia y Futuro* , 129, 2008.

Lopes, M. S. *Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV*. Campinas: UNICAMP, 2008.

Marcus, S., & Blaine, R. Thermal conductivity of polymers, glasses and ceramics by modulated DSC. *Thermochimica acta* , 231-239, 1994.

Masson, J. F., Polomark, G. M., Bundalo-Perc, S., & Collins, P. Melting and glass transition in paraffinic and naphthenic oils. *Thermochimica acta* , 132, 2006.

Merzlyakov, M., & Shick, C. Thermal conductivity from dynamic response of DSC. *Thermochimica acta* , 183, 2001.

Neau, E., Jauber, J. N., & Rogalski, M. Characterization of heavy oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1196, 1993.

Rajeshwar, K., Jones, D. B., & DuBow, J. B. Characterization of oil shales by differential scanning calorimetry. *Anal. Chem.* , 121, 1981.

Riazi, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions book*. Philadelphia,PA: ASTM international standards Worldwide, 2005.

Riazi, M. R., & Al-Sahhaf, T. A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid phase equilibria* , 117, 217, 1996.

Riazi, M. R., & Faghri, A. Thermal conductivity of liquid and vapor hydrocarbon systems: pentanes and heavier at low pressures. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* , 398, 1985.

Sanchez, S., Ancheyta, J., & McCaffrey, W. C. Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum. *Energy & Fuels* , 2955, 2007.

Soauhi, F., & Kaabeche, H. Developing correlations for prediction of petroleum fraction properties using genetic algorithms. *Oil & Gas science and technology* , 229, 2008.

Sportisse, M., Barreau, A., & Ungerer, P. Modelling of gas condensates properties using continuous distribution functions for the characterization of the heavy fraction. *Fluid phase equilibria* , 255, 1997.

Tovar, L. P., Wolf-Maciel, M. R., Batistella, C. B., Maciel-Filho, R., & Medina, L. C. Computational approach for studying physicochemical properties of heavy petroleum fractions. *Computer aided chemical engineering* , 1721, 2010.

Tovar Plazas, L., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., Batistella, C. B., Celis Ariza, O. J., Medina, L.C. Overview and computational approach for studying the physicochemical characterization of high-boiling-point petroleum fractions (350 C+). *Oil & gas science technology*, 67, 451-477, 2012.

Vakili-Nezhaad, G. R., Modarres, H., & Mansoori, G. A. Continuous thermodynamics of petroleum fluids fraction . *Chemical engineering and processing* , 431, 2001.

Vasquez, A., & Briano, J. G. Thermal conductivity of hydrocarbon mixtures: A perturbation approach. *Ind. Eng. Chem. Res* , 194, 1993.

Weese, R. Thermal conductivity of tetralin by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica acta* , 119, 2005.

Zanier, A., & Jackle, H. W. Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochimica acta* , 203, 1996.

6. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DAS FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO ETA

A caracterização de um petróleo é importante para exploração, processamento, e controle de processos na indústria. No entanto, esta caracterização se torna mais árdua e criteriosa à medida que o petróleo fica mais pesado e, principalmente, quando a análise é feita para seus resíduos após processamentos, especialmente àqueles submetidos a processos de separação. Em se tratando de processos envolvendo reações de craqueamento térmico desses resíduos, que é o objetivo desta Tese, uma caracterização confiável da fração antes e após sofrer o processamento por laser é fundamental para se estimar parâmetros cinéticos, que por sua vez são usados nos cálculos dos balanços de massa e energia nas equações que descrevem o processo. Além disso, os dados cinéticos obtidos servem como parâmetros de entrada na simulação e modelagem do processo de craqueamento por laser de CO₂, proposto nesta Tese.

A calorimetria diferencial de varredura tem sido uma ferramenta essencial na caracterização térmica de materiais, da forma como foi descrito no Capítulo anterior. Parâmetros cinéticos de reação, tais como energias de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial podem ser obtidos pela metodologia da calorimetria diferencial de varredura (DSC). O gradiente dH/dt é diretamente proporcional à taxa de reação $d\alpha/dt$ (Equação 6.1) e, como consequência, é possível obter parâmetros cinéticos de reação (Perosevic et al, 2000):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \left(\frac{dH}{dt} \right) \quad 6.1$$

O calor total de reação ΔH é

$$\Delta H = \int \frac{dH}{dt} dt \quad 6.2$$

e o calor parcial de reação, o qual é gerado num determinado tempo t , está relacionado como o grau de conversão $\alpha=H/\Delta H$.

De acordo com os dados da literatura, diversos métodos para o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir de dados de DSC têm sido estudados. Neste trabalho, os métodos de Arrhenius, Kissinger e Freeman–Carroll foram empregados.

6.1 MÉTODO DE ARRHENIUS

O cálculo dos parâmetros cinéticos foi baseado segundo a equação 6.3, na qual é assumida reação de primeira ordem a uma máxima temperatura, T_m , referente à máxima taxa do calor de absorção.

$$\frac{E_a}{R_g T_m^2} = \left(\frac{A}{q_a} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{R T_m} \right) \quad 6.3$$

na qual q_a é a taxa de aquecimento em K/min, A (fator pré-exponencial), E_a (energia de ativação) e R_g (constante universal dos gases) são os usuais termos da equação de Arrhenius em min^{-1} , kJ/mol e 8.314 J/mol K, respectivamente. T_m é a temperatura máxima ou temperatura de craqueamento em K. Plotando $\ln(1/q_a)$ versus $1/T_m$ para diferentes taxas de aquecimento, a energia de ativação (E_a) pode ser determinada pela inclinação e o fator pré-exponencial (A) pelo coeficiente linear (Perosevic et al, 2000).

6.2 MÉTODO DE KISSINGER

O método de Kissinger propõe diversas abordagens para os cálculos dos parâmetros cinéticos a partir de dados de DSC, da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{q_a}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{R_g T}\right) - \frac{E_a}{R_g} \cdot \frac{1}{T_m} \text{ para } n = 1 \quad 6.4$$

$$n(1-\alpha)^{n-1} \approx 1 + (n-1) \cdot \frac{2R_g T_m}{E_a} \text{ para } n \neq 0 \text{ e } n \neq 1 \quad 6.5$$

$$n = 1,26 \cdot S^{1/2} \quad 6.6$$

sendo: T_m é a temperatura máxima nos picos da curva de DSC, α é o grau de conversão para a temperatura T_m , S é o fator de forma, o qual apresenta o valor absoluto dos gradientes das curvas DSC nos pontos máx/min. Para uma ordem de reação diferente de 1 os parâmetros são calculados a seguir:

$$\ln\left(\frac{q_a}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{C_0^{n-1} A \cdot R_g}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R_g} \cdot \frac{1}{T_m} \text{ para } n > 0 \text{ e } n \neq 1 \quad 6.7$$

A energia de ativação pode ser calculada a partir da relação $\ln(q_a/T_m^2)$ e T_m sem interferir nos valores de n .

6.3 MÉTODO DE FREEMAN-CARROLL

O método desenvolvido por Freeman-Carroll relaciona o grau de conversão em uma forma linear (Perosevic et al, 2000):

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E_a}{R_g} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad 6.8$$

Esta relação linear apresenta a energia de ativação E_a como gradiente.

6.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras referentes a esta parte experimental correspondem às mesmas frações de petróleo descritas no Capítulo anterior. Os experimentos térmicos foram desenvolvidos utilizando o sistema DSC 823e da marca Mettler-Toledo STARe com nitrogênio líquido. O

módulo DSC foi calibrado baseado no método de elemento índio (In) e padrão Saphira, da forma que foi detalhado no Capítulo 5.

As análises térmicas foram realizadas com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg, a qual foi colocada em um cadinho de alumínio de 40 μ L e hermeticamente fechada e levada à câmara de forno do módulo DSC. Um fluxo de aquecimento linear de 10, 20, 25 e 30 K/min em uma temperatura de 300 a 800 K com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min foi programado. Os resultados foram processados pelo software Start^e (versão 9.0.1 residente no módulo DSC).

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em uma curva típica de DSC obtida a elevadas temperaturas para amostras de petróleo (temperaturas acima de 623 K), três diferentes mecanismos de perda de massa podem ser observados. A primeira região, entre a temperatura ambiente e 623 K, está representada pela destilação. A segunda região envolve a degradação do petróleo produzindo derivados de craqueamento em uma faixa de temperatura de 623 – 773 K e, por último, a terceira região na qual ocorre o coqueamento da fração pesada de petróleo em uma faixa de temperatura de 773-873K (Skala et al, 1987; Kok et al, 1993). Os resultados mostraram que todos os termogramas contêm um pico endotérmico entre 700 e 800 K aproximadamente (Figura 6.1). Este comportamento é devido ao fato que, a temperaturas acima de 673 K, ocorre ruptura da estrutura de hidrocarbonetos do petróleo, a qual é atribuída às reações envolvidas no craqueamento térmico no processo (Rosenvold et al, 1982; Del Bianco et al, 1993; Tovar et al, 2011). O desempenho do pico endotérmico é mais característico em condições com maiores fluxos de aquecimento, sendo favorecido o craqueamento térmico para as frações mais leves (R, R1, R2, R3). No entanto, para as frações mais pesadas (R4, R5) este comportamento não é bem definido provavelmente devido à sua complexa composição. A partir dos picos endotérmicos é possível determinar a temperatura na qual começa a existir a ruptura dos hidrocarbonetos, a qual é chamada de temperatura de craqueamento. A temperatura de craqueamento está

representada como a temperatura no máximo valor de absorção de calor representado pelas reações envolvidas no processo de craqueamento térmico. A Tabela 6.1 apresenta os valores das temperaturas de craqueamento para as frações de petróleo a diferentes taxas de aquecimento. Temperaturas de craqueamento maiores são características na medida em que a fração é mais pesada, devido ao fato de que a mistura de hidrocarbonetos pesados é mais concentrada, precisando assim de uma maior energia para poder romper as ligações entre os carbonos.

Tabela 6.1 Temperaturas de craqueamento obtidas por DSC para as frações pesadas do petróleo ETA

Taxa de aquecimento	10 K/min	20 K/min	25 K/min	30 K/min	Média de T_m
Amostra	T_m (K)	T_m (K)	T_m (K)	T_m (K)	
R	738,21	748,10	751,99	745,28	745,90
R1	738,47	750,30	757,03	762,33	752,03
R2	741,39	749,10	757,07	760,03	751,90
R3	737,10	752,45	752,03	756,03	749,40
R4	748,24	753,17	759,85	757,34	754,65
R5	746,83	753,33	757,54	762,20	754,97

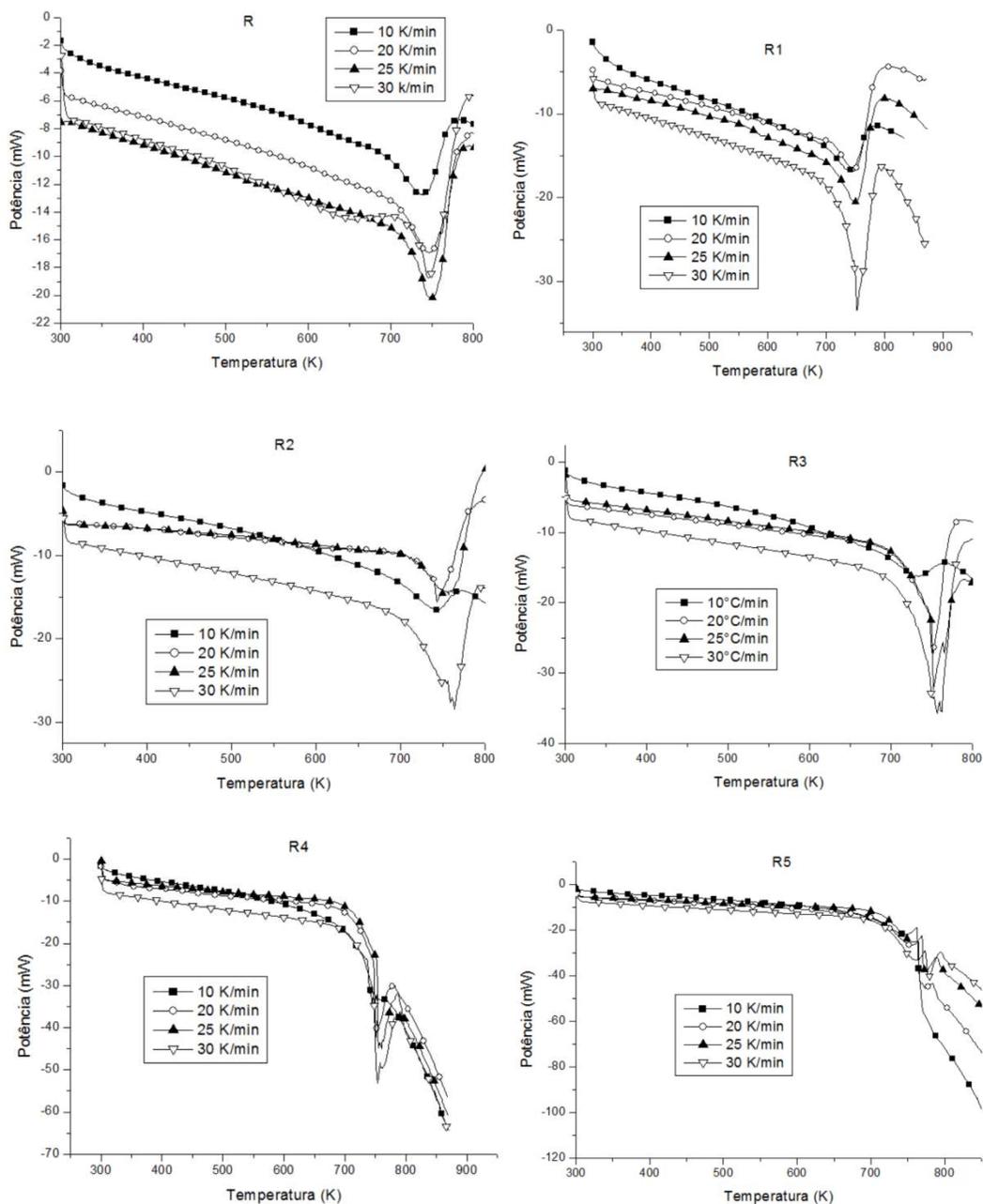


Figura 6.1 Termogramas DSC a elevadas temperaturas para as frações pesadas do petróleo ETA

A Figura 6.2 mostra as diferentes retas para ajustar os dados de $\ln(1/q)$ versus $1/T_m$ para o método de Arrhenius e a Figura 6.3 representa as retas para os dados do método de Kissinger

($\ln(q/T_m^2)$ versus $1/T_m$). Na Tabela 6.2 são reportados os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem da reação para os três modelos estudados.

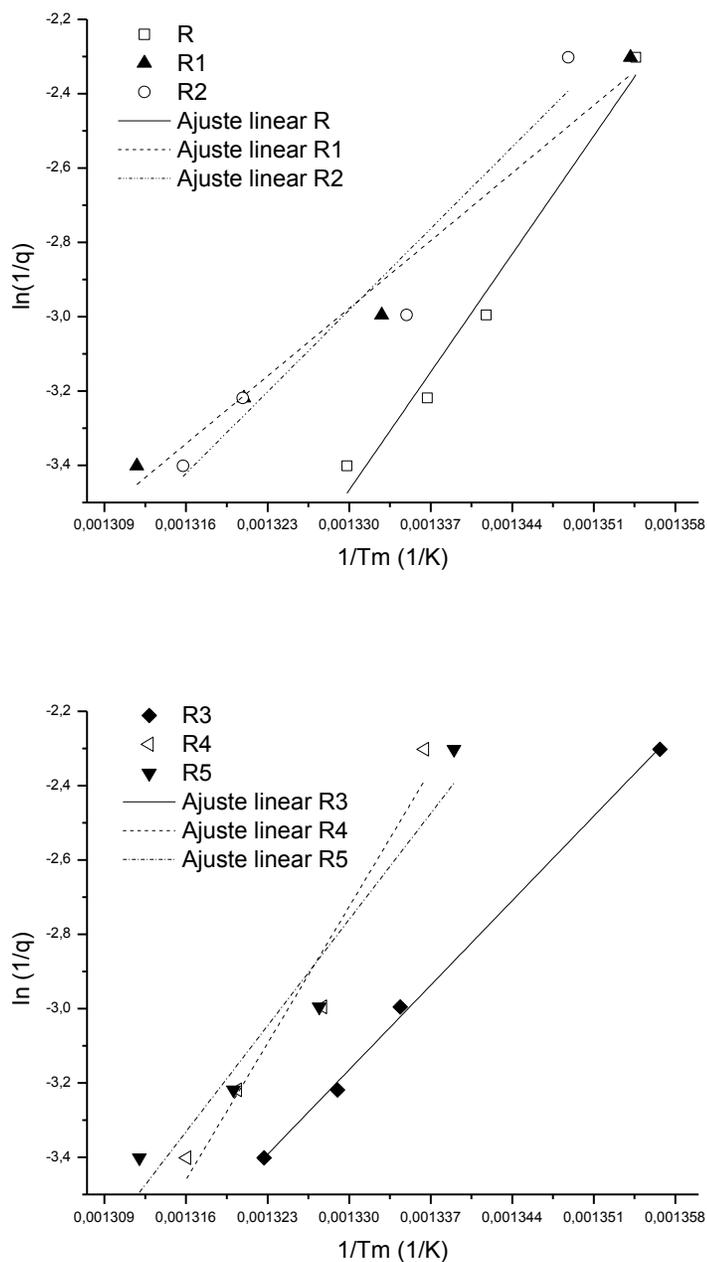


Figura 6.2 Ajuste linear do método de Arrhenius dos valores de $\ln(1/q)$ como uma função de T_m^{-1} para os resíduos do petróleo ETA

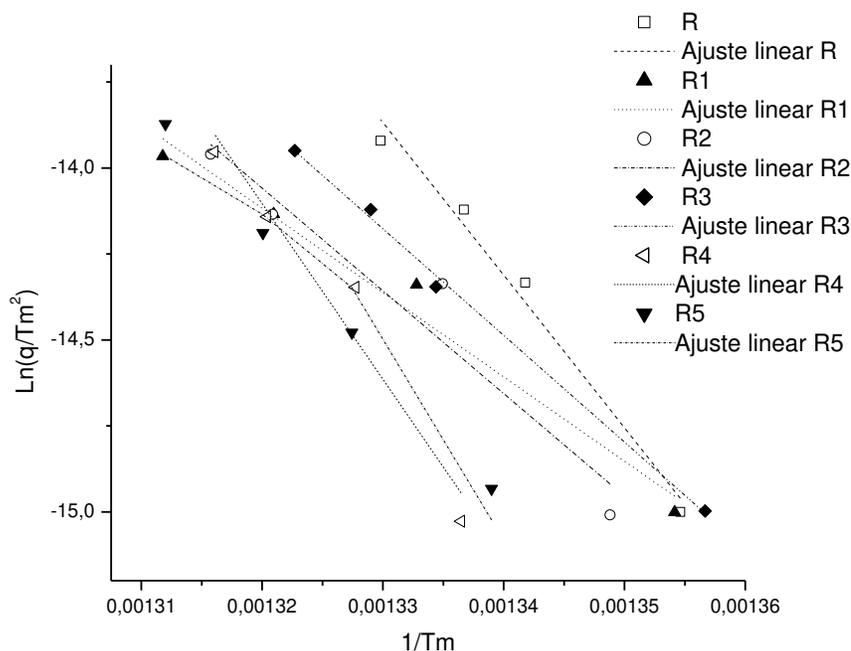


Figura 6.3 Ajuste linear do método Kissinger para o cálculo dos parâmetros cinéticos

Os valores referentes ao grau de conversão obtidos a partir dos dados do DSC são ilustrados na Figura 6.4, os quais foram considerados no cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger assim como no modelo de Freeman-Carroll, este último a partir do ajuste linear representado na Figura 6.5.

Nas curvas de α versus T (Figura 6.4) é possível observar três zonas diferentes para o comportamento da conversão. A primeira está representada por uma baixa velocidade de conversão que não supera 10% para o caso dos resíduos R, R1 e R2 para a faixa de temperatura de 300-400 K. Por outro lado, para os resíduos R3, R4 e R5 este valor é menor de 10%. Uma rápida velocidade de conversão é representada em uma segunda faixa de temperatura (680-750 K) para todos os resíduos. Este comportamento é devido a que hidrocarbonetos com elevada massa molar são quebrados e transformados em hidrocarbonetos leves, conseguindo graus de conversão entre 15-80%. A última região das curvas é observada após 750K, assumindo já nesta

etapa que a reação de craqueamento está completa e, porém, a conversão é mantida praticamente constante.

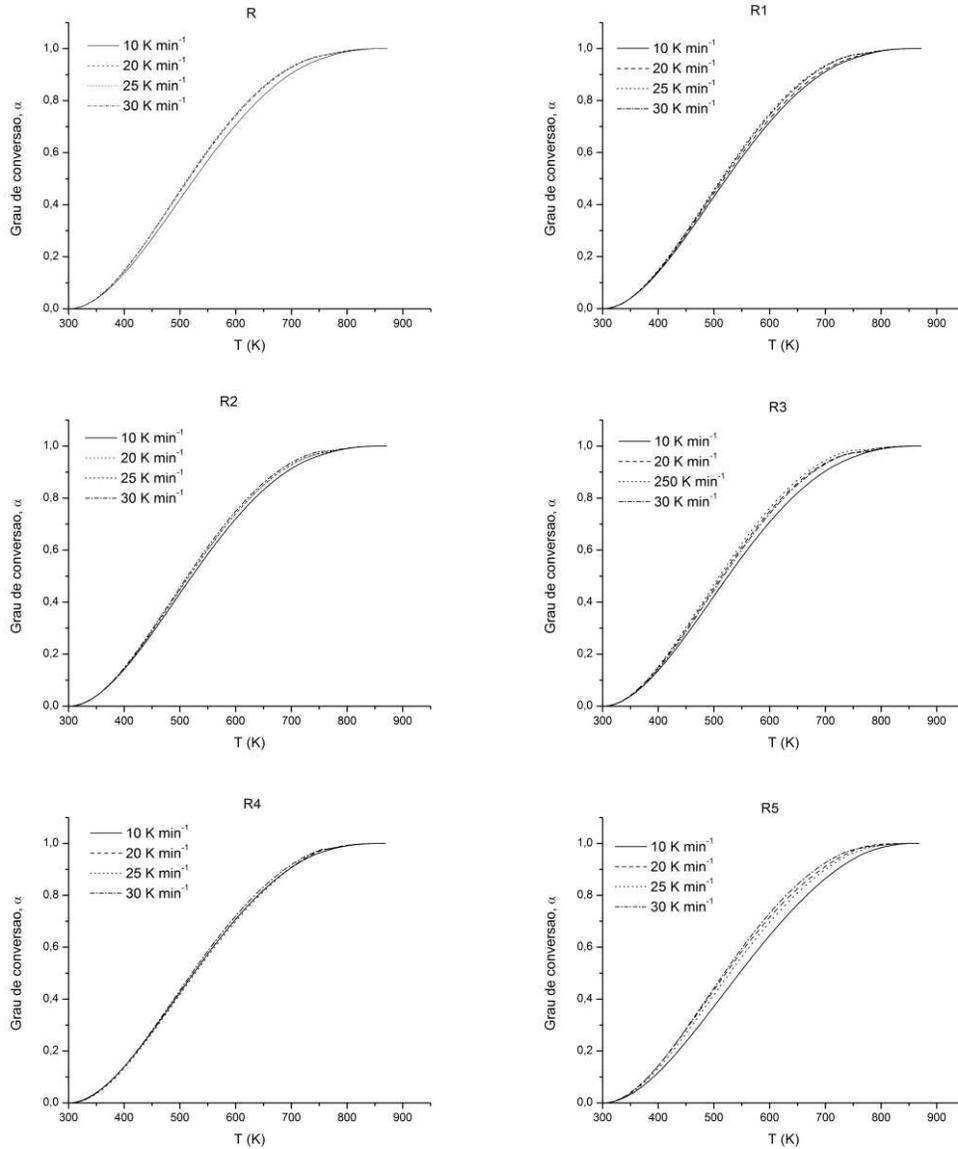


Figura 6.4 Grau de conversão como uma função da temperatura e dos diferentes fluxos de aquecimento para as frações pesadas de petróleo ETA a partir de dados DSC

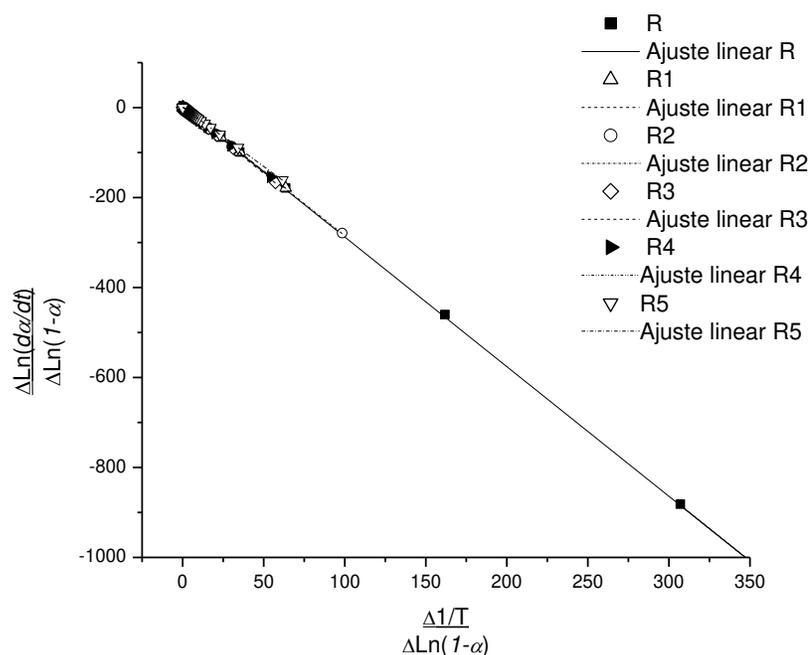


Figura 6.5 Ajuste linear do método Freeman-Carroll para o cálculo dos parâmetros cinéticos

Valores maiores de energia de ativação foram obtidos pelo modelo proposto por Arrhenius quando é assumida reação de primeira ordem (Tabela 6.2). Por outro lado, valores maiores da energia de ativação foram reportados pelo método de Kissinger quando foi assumida ordem de reação diferente de 1, tal como é ilustrado na Figura 6.6 ou na Tabela 6.3, na qual se encontram a distribuição dos valores de energia de ativação e a ordem da reação para as frações de petróleo, respectivamente.

Tabela 6.2 Parâmetros cinéticos obtidos a partir de dados do DSC, método de Arrhenius e Kissinger assumindo reação de primeira ordem

Amostra	Arrhenius				Kissinger			
	E_a (KJ/mol)	A (min^{-1})	DP	R^2	E_a (KJ/mol)	A (min^{-1})	DP	R^2
R	377,30	$4,26 \times 10^{26}$	6,38	0,97	369,00	$2,55 \times 10^{20}$	5,37	0,98
R1	216,31	$9,64 \times 10^{14}$	3,38	0,98	203,84	$5,25 \times 10^8$	3,39	0,97
R2	260,75	$1,43 \times 10^{18}$	7,26	0,94	248,27	$6,45 \times 10^{11}$	7,26	0,91
R3	270,24	$8,17 \times 10^{18}$	1,25	1,00	257,81	$3,54 \times 10^{12}$	1,51	1,00
R4	436,26	$2,87 \times 10^{30}$	5,12	0,95	424,70	$9,02 \times 10^{23}$	9,50	0,93
R5	339,13	$3,80 \times 10^{24}$	9,06	0,94	326,58	$1,43 \times 10^{17}$	0,10	1,00

DP: Desvio padrão e R^2 : Coeficiente de correlação

Tabela 6.3 Parâmetros cinéticos obtidos a partir de dados do DSC, método de Kissinger e Freeman-Carroll assumindo ordem de reação diferente de 1

Amostra	Kissinger			Freeman-Carroll					
	E_a (KJ/mol)	$A(\text{min}^{-1})$	n	DP	R^2	E_a (KJ/mol)	n	DP	R^2
R	369,00	$4,94 \times 10^{23}$	0,604	5,37	0,98	239,619	0,728	0,02	1,00
R1	203,84	$5,24 \times 10^{11}$	0,601	3,39	0,97	235,384	0,669	0,02	0,99
R2	248,27	$7,77 \times 10^{14}$	0,603	7,26	0,91	237,258	0,652	0,01	0,99
R3	257,81	$4,18 \times 10^{15}$	0,609	1,51	1,00	245,049	0,667	0,01	0,99
R4	424,70	$1,40 \times 10^{27}$	0,610	9,50	0,93	237,824	0,636	0,02	1,00
R5	326,58	$1,65 \times 10^{27}$	0,601	0,10	1,00	218,852	0,595	0,003	1,00

DP: Desvio padrão e R^2 : Coeficiente de correlação

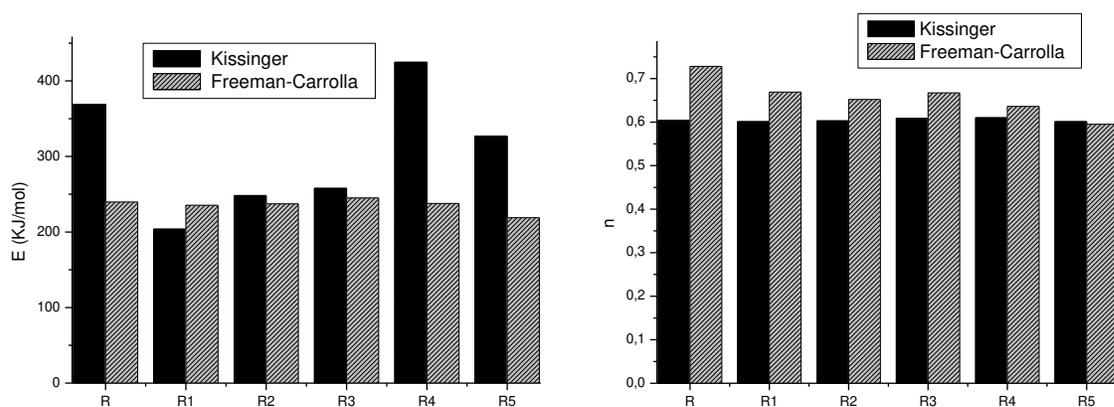


Figura 6.6 Distribuição dos valores de energia de ativação e ordem de reação para as frações de petróleo

A quantidade de asfaltenos presente na mistura de hidrocarbonetos tem uma influência direta na reação térmica. Estudos têm identificado que à medida que o teor de asfaltenos aumenta, a reação térmica é inibida e, por isso, um aumento na energia de ativação é apresentado (Kok et al, 1998). Ao se analisar a caracterização feita previamente para as frações em estudo (ver Tabela 5.4), observa-se que a quantidade de asfaltenos vai crescendo com aumento na massa molar, influenciando nos valores da energia de ativação, sendo este fato mais significativo nos ajustes realizados pelo método de Kissinger. Dessa forma, foram observados aumentos nos valores da energia de ativação para as frações mais pesadas (R4 e R5).

Os valores da energia de ativação variam para cada tipo de método. Estas diferenças estão associadas aos efeitos de compensação cinética. Assim, é preciso avaliar os efeitos estabelecendo uma função para os parâmetros cinéticos em função da conversão. Os efeitos de compensação cinética sugerem que o fator pré-exponencial A varia com a energia de ativação E_a segundo a equação 6.9 (Tovar et al, 2011):

$$\ln(A) = a^* E_a + b^* \quad 6.9$$

sendo a^* e b^* os coeficientes constantes e os parâmetros de compensação.

Para avaliar a dependência da energia de ativação E_a com a conversão foram assumidos os seguintes critérios:

- A energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) não dependem da taxa de aquecimento (q) e são correlacionados pela equação 6.9.
- Os efeitos de compensação cinética são avaliados na faixa de grau de conversão de $0,2 < \alpha < 0,9$, para diminuir os efeitos de transição.

A dependência da energia de ativação com o grau de conversão é dada pela equação 6.10:

$$E_a = E_0 + E_1 \left(\frac{1}{\alpha} \right) \quad 6.10$$

sendo E_0 e E_1 constantes.

Um método aproximado para determinar a dependência de E_a com o grau de conversão é proposto pelo método de Flynn-Ozawa-Wall (FWO) (equação 6.11), baseado no fato que para determinar os parâmetros cinéticos não é necessário ter conhecimento da ordem da reação ou da função conversiva $F(\alpha)$ (Tovar et al, 2011):

$$\ln F(\alpha) = \ln(E_a A/R_g) - \ln(q_a) - 5,3305 - 1,0516 E_a/R_g T \quad 6.11$$

na qual $F(\alpha)$ é a função conversiva, A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R_g a constante universal dos gases, q_a a taxa de aquecimento e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação das reações de craqueamento pode ser obtida para diferentes taxas de aquecimento, porém a equação 6.11 pode ser escrita assim:

$$\ln(q_a) \cong -1,0516 E_a/R_g T + (\ln(E_a A/R_g) - \ln F(\alpha) - 5,3305) \quad 6.12$$

Considerando que o mecanismo de craqueamento é independente da taxa de aquecimento, $F(\alpha)$ constante para cada caso de iso-conversão e, o gráfico de $\ln(q_a)$ versus T^{-1} , obtido das curvas para múltiplas taxas de aquecimento, uma linha reta é obtida e a partir da inclinação E_a é determinada (aproximadamente $-1,0516 E_a/R_g$).

O fator pré-exponencial A e a ordem da reação n podem ser obtidas a partir da teoria de Avrami's, descrita para os casos não isotérmicos (equação 6.13) (Tovar et al, 2011):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln A - E_a/R_g T - n \ln(q_a) \quad 6.13$$

a qual, a partir do gráfico de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\ln(q_a)$ certas linhas retas são formadas e, porém a ordem da reação é obtida a partir da inclinação e, a partir da intersecção com o valor de $\ln(A) - (E_a/R_g T)$ o fator pré-exponencial é determinado com o valor de E_a avaliado pelo método de FWO para cada valor de α . Por conseguinte, valores para $\ln(A)$ para diferentes valores de E_a e α foram obtidas. Finalmente, o gráfico de $\ln A$ versus E_a dever ser linear, requerido para obter os efeitos de compensação cinética (ver equação 6.9).

A Figura 6.7 apresenta a estimativa para a energia de ativação, determinada pelo método FWO. Para cada valor de grau de conversão uma E_a foi determinada a partir da inclinação da linha reta. A Tabela 6.4 reporta os diferentes valores de E_a para uma região de grau de conversão de $0,2 < \alpha < 0,9$ a partir da inclinação das linhas retas da Figura 6.7.

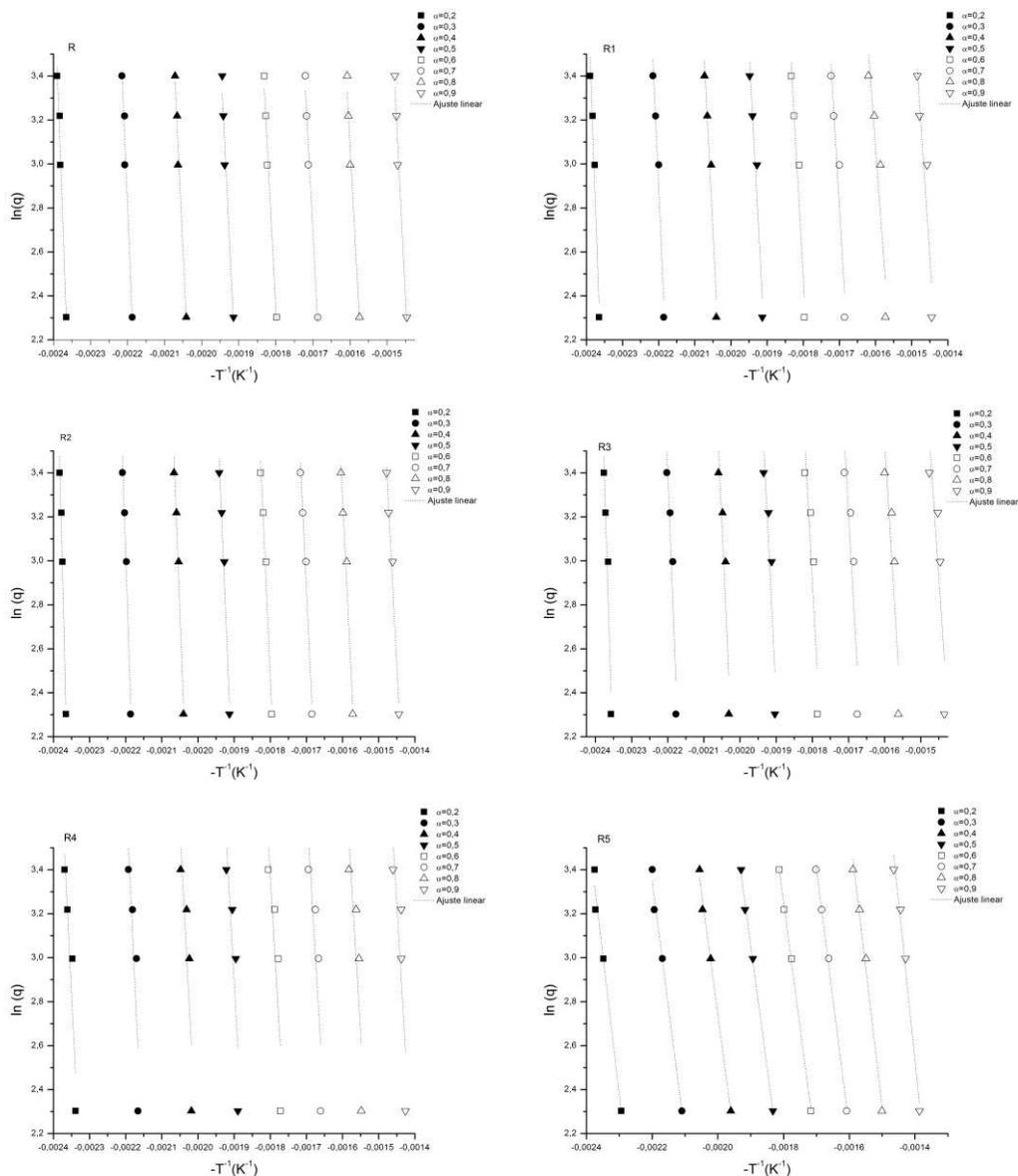


Figura 6.7 Gráfico Flynn-Wall-Ozawa para as reações de craqueamento para as taxas de aquecimento de 10, 20, 25 e 30 $K \text{ min}^{-1}$ para diferentes graus de conversão

A partir dos dados obtidos, o valor de E_a decresce de $367,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $262,12 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R; de $356,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $195,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R1; $517,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $250,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R2; $422,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $189,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R3; $591,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $221,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R4; $113,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,2$) até $88,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ (para $\alpha=0,9$) para o resíduo R5. Neste caso de estudo, foi possível observar que para o grau de conversão de 0,2 apresentou variações notórias de transição; no entanto, elas foram consideradas dentro dos efeitos de compensação cinética.

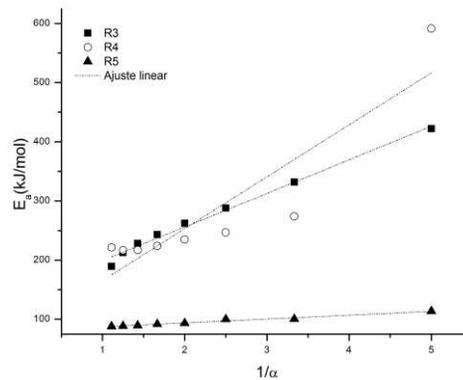
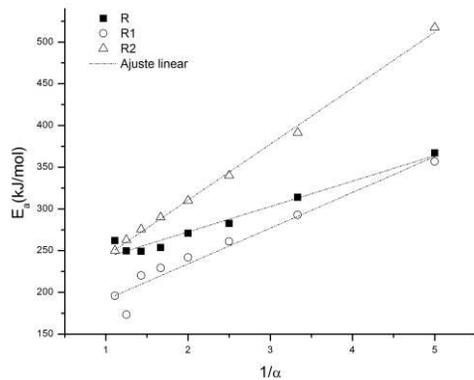
Tabela 6.4 Valores de energia de ativação (E_a) e logaritmo natural do fator pré-exponencial ($\ln A$) obtidos pelo método de FWO

Resíduo	Conversão, α	Energia de ativação, E_a , (kJ/mol)	$\ln(A)$, min^{-1}
R	0,2	367,08	105,53
	0,3	313,96	83,70
	0,4	282,64	70,51
	0,5	270,95	63,51
	0,6	253,73	56,00
	0,7	249,09	51,66
	0,8	249,73	48,40
	0,9	262,12	46,73
	R1	0,2	356,69
0,3		292,83	77,92
0,4		261,06	64,97
0,5		241,93	56,58
0,6		229,15	50,42
0,7		220,13	45,51
0,8		173,22	33,58
0,9		195,80	34,87
R2		0,2	517,49
	0,3	391,41	102,91
	0,4	340,07	83,43
	0,5	310,00	71,30
	0,6	290,09	62,66
	0,7	275,53	55,82
	0,8	263,03	49,71
	0,9	250,13	43,43
	R3	0,2	422,07
0,3		331,91	86,38
0,4		288,13	69,82
0,5		262,17	59,44
0,6		243,14	51,67

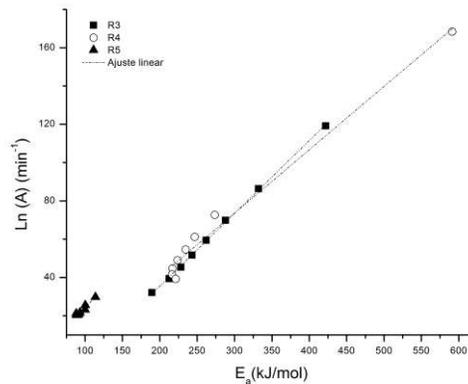
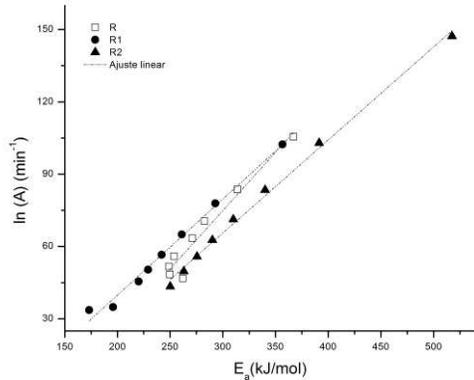
	0,7	228,27	45,40
	0,8	212,68	39,35
	0,9	189,59	32,07
R4	0,2	591,46	168,39
	0,3	273,86	72,63
	0,4	246,72	61,16
	0,5	234,62	54,61
	0,6	223,80	48,98
	0,7	217,03	44,61
	0,8	216,64	41,60
	0,9	221,35	39,26
	R5	0,2	113,76
0,3		100,31	25,53
0,4		100,05	23,14
0,5		93,24	21,65
0,6		91,78	20,72
0,7		89,54	20,26
0,8		88,60	20,32
0,9		88,05	21,18

A Tabela 6.4 reporta também os valores de $\ln(A)$ para diferentes valores de grau de conversão. Considerando que a dependência da energia de ativação com α a partir da equação 6.10, os valores de E_0 e E_1 foram encontrados (Tabela 6.5). A Figura 6.8a apresenta a linearidade da E_a com $1/\alpha$ sendo que, a partir da inclinação e da intersecção estes valores foram calculados (E_0 e E_1). Além disso, a dependência de $\ln(A)$ com E_a foi determinada como pode ser observada na Figura 6.8b. A Tabela 6.5 reporta os valores dos efeitos de compensação cinética para a equação 6.9 e 6.10. Os coeficientes de determinação (R^2) correspondentes às linhas retas apresentaram valores altos. A linearidade observada para $\ln A$ versus E_a indica que a representação cinética para avaliar as reações de craqueamento pode ser utilizada com parâmetros de compensação de a^* (entre 0,33-0,48) e b^* (entre -12,26 e 70,39) para todos os resíduos. No entanto, para a linearidade de E_a versus $1/\alpha$, parâmetros de compensação cinética ao redor de 77,42-211,58 e 6,54-87,82 para E_0 e E_1 , podem ser empregados, respectivamente.

Neste trabalho, estas dependências de E_a com grau de conversão foram utilizadas para a simulação do processo térmico da técnica de craqueamento térmico usando laser de CO_2 , tanto quanto, no balanço energético.



(a)



(b)

Figura 6.8 Efeitos da compensação cinética, (a) Dependência da energia de ativação com a conversão e (b) $\ln(A)$ versus E_a

Tabela 6.5 Parâmetros de compensação cinética e parâmetros da dependência da energia de ativação com o grau de conversão (α) para os resíduos do petróleo ETA

Resíduo	Equação 6.9			Equação 6.10		
	b^*/min^{-1}	$a^*/\text{mol kJ}^{-1}\text{min}^{-1}$	R^2	$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_1/\text{kJ mol}^{-1}$	R^2
R	-70,39	0,48	0,94	211,58	30,44	0,96
R1	-39,86	0,40	0,99	211,16	42,82	0,94
R2	-50,23	0,39	0,99	176,40	67,06	1,00
R3	-40,56	0,38	1,00	142,55	56,73	0,99
R4	-25,59	0,33	0,98	77,42	87,82	0,80
R5	-12,26	0,37	0,93	80,72	6,54	0,97

6.6 CONCLUSÃO

Os parâmetros cinéticos: energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial foram determinados por três modelos a partir de dados de DSC para as frações de petróleo. O mecanismo de craqueamento térmico das frações de petróleo foi identificado a partir de curvas de DSC, reportando assim valores para a temperatura de craqueamento. Os parâmetros cinéticos pelos três métodos apresentaram diferença nos valores devido aos efeitos da compensação cinética. Porém, foi estudado o efeito da compensação cinética pelo método de FWO, encontrando assim a dependência da E_a com o grau de conversão e do fator pré-exponencial com a energia de ativação. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com dados já encontrados na literatura para frações pesadas de petróleo. Desta forma, opta-se por este método como o mais aproximado a ser considerado nos cálculos da simulação e modelagem do processo de craqueamento térmico, assim como no balanço de energia.

6.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Del Bianco, A., Panariti, N., Anelli, M., Beltrame, P. L., & Carniti, P. Thermal cracking of petroleum 1. Kinetic analysis of the reaction. *Fuel* , 75-80, 1993.

Kok, M. V., & Karacan, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oils. *Journal of thermal analysis* , 781-788, 1998.

Kok, M. V., & Okandan, E. Thermal analysis of crude oil-lignite mixtures by differential scanning calorimetry. *Fuel* , 500-504, 1993.

Perosevic, S., & Raskovic, L. Correlation of reaction kinetic parameters in two component polyurethane systems. *Facta Universitatis* , 70-79,2000.

Rosenvold, J. B., Dubow, J. B., & Rajeshwar, K. Thermal analysis of ohio bituminous coals. *Thermochimica acta* , 321-332, 1982.

Skala, D., Kopsch, H., Sokic, M., Neumann, H. J., & Jovanovic, J. Thermogravimetrically and differential scanning calorimetrically derived kinetics of oil shale pyrolysis. *Fuel* , 1185-1191, 1987.

Plazas Tovar, Laura., Wolf Maciel, Maria Regina., Araujo, Antonio S., Maciel Filho, Rubens., Batistella, César B., Medina, Lílian C. Kinetic study on catalytic cracking of Brazilian high-boiling-point petroleum fractions. *J Therm Anal Calorim*, 1-15, 2011.

7. TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC) PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO

A massa molar (M) é uma das propriedades mais importantes para a caracterização do petróleo. Esta propriedade pode ser determinada por vários métodos incluindo osmometria de pressão de vapor (VPO) (Zuñiga et al, 2010; Acevedo et al, 2005), espectroscopia de massa (MS) ou cromatografia de exclusão de tamanho (do inglês SEC- Size Exclusion Chromatography) tipo permeação em gel (do inglês GPC- Gel Permeation Chromatography) (Sato et al, 2005; Woods et al, 2008; Mansoori et al, 2007; Borgund et al, 2007; Erstad et al, 2009; Espada et al, 2009; Espada et al, 2010). No entanto, VPO determina um valor de massas molares numéricas, mas não fornece informação de como os valores estão distribuídos. A técnica SEC reporta a distribuição da massa molar média ponderal (M_w), bem como, a massa molar numérica média (M_n) (Sato et al, 2005). No estudo relacionado a frações e/ou produtos de petróleo, a técnica SEC tem sido amplamente utilizada para a determinação da distribuição de massa de asfaltenos (Sato et al, 2005) extraídos por vários métodos entre eles a técnica SARA (Woods et al, 2008; Mansoori et al, 2007).

O estudo da técnica cromatográfica SEC não é utilizado apenas para asfaltenos. Frações ácidas extraídas de resíduos de petróleo (Borgund et al, 2007; Erstad et al, 2009), resíduos de vácuo de destilação (Espada et al, 2009), parafinas (waxes) (Espada et al, 2010), entre outros tem utilizado esta técnica para determinar a massa molar. Neste Capítulo, é apresentada a determinação da massa molar das frações pesadas do petróleo ETA utilizando a técnica SEC.

7.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As principais medidas da massa molar são a massa molar média numérica (M_n) e a massa molar média ponderal ou média mássica (M_w). A primeira está definida da seguinte forma:

$$M_n = \frac{\text{massa total do resíduo}}{\text{número total de moléculas do resíduo}} \quad 7.1$$

A massa molar média ponderal está descrita assim:

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{Massa total}} = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} = \sum w_i \cdot M_i \quad 7.2$$

Sendo:

c_i : massa total das moléculas de comprimento de cadeia i .

M_i : massa do resíduo de comprimento de cadeia i .

w_i : fração mássica das moléculas de comprimento i

Além das massas molares médias, a amplitude da distribuição das massas molares pode ser caracterizada pela polidispersidade, ou seja, quanto mais homogêneas são as cadeias formadas, não importando a ordem de grandeza de M_w e M_n , mais o valor de PDI tende a 1,0:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad 7.3$$

Porém, a massa molar numérica M_n , ponderada M_w e o índice de polidispersidade PDI do resíduo atmosférico do petróleo ETA e seus cinco resíduos de vácuo obtidos da destilação molecular foram determinados utilizando cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) tipo permeação em gel (GPC). O cromatógrafo GPC MAX modelo TDA 320 da marca Viscotek[®] (Figura 7.1) com uma pré-coluna “Guard Column” em série com as 2 colunas para a análise descritas na Tabela 7.1 foi utilizado. As frações pesadas de petróleo foram diluídas em tetrahydrofurano (THF) grau HPLC até uma concentração de 0,1 mg/mL. Posteriormente, as amostras foram filtradas através de membranas de 0,45 μm (Millipore Corp.) para remover algum material insolúvel dentro das dissoluções. As dissoluções filtradas foram injetadas no sistema GPC com temperatura de forno 40°C, fase móvel de THF com fluxo de 0,7 mL/min,

volume de injeção de 100 μ L, comprimento de onda do UV de 340 nm e tempo de corrida de 65 minutos para cada amostra. A massa molar média M_n , M_w e o índice PDI foram calculadas pelo software OmniSEC (Versão 4.5.0.257).

Tabela 7.1 Características do set de colunas utilizados no GPC

Coluna	Marca/Fornecedor	Tipo de coluna	Tamanho de partícula (μ)	Tamanho de poro (Å)	Faixa de peso molecular (Da)	Dimensões (mm)
1	Phenomenex	Phenogel GPC/SEC Guard Column	5	Linear/Mixed	Linear/Mixed	50 x 7,8
2	Phenomenex	Phenogel GPC/SEC	5	100	500-6k	300 x 7,8
3		Column		50	100-3k	300 x 7,8



Figura 7.1 Cromatógrafo GPC MAX modelo TDA 320 instalado no laboratório LOPCA/LPDS

A curva de calibração das colunas analíticas do GPC/SEC para a determinação da distribuição da massa molar foi desenvolvida traçando dados de Log massa molar vs. volume de retenção utilizando um set de padrões de poliestireno (PS580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8864, PS12347, PS16953 e PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (naftalina, tetralina, carbazol e molibdato de amônio) com massas molares de 580-28500 kg/kmol. A curva de calibração foi

ajustada usando uma equação cúbica (equação 7.4) com coeficiente de regressão quadrada de 0,98 (Tovar et al, 2012). A Figura 7.2 apresenta a curva de calibração de Log (M_w) vs. volume de retenção (mL) dos padrões descritos anteriormente.

$$\log(M_w) = 18,568 - 2,120V_p + 0,093V_p^2 - 1,410 \times 10^{-3}V_p^3 \quad 7.4$$

sendo M_w a massa molar média (kg kmol^{-1}) e V_p é o volume de retenção (mL).

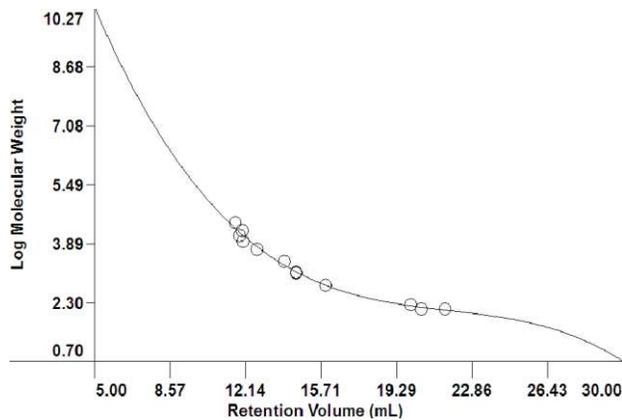


Figura 7.2 Curva de calibração para o sistema SEC/GPC na determinação da distribuição da massa molar

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cromatogramas apresentados na Figura 7.3 correspondem às amostras das frações pesadas de petróleo ETA. Nos cromatogramas foram observados picos com ápice bem definido e pontos de inflexão distintos em diferentes pontos e pode-se dizer que a região da direita, pelo fato da curva não voltar rápido a sua linha base, indica a presença de associações intermoleculares de baixa massa molar. Estas associações intermoleculares podem ser provavelmente agregados do tipo resinas (Ali et al, 2006). Por outro lado, o pico característico encontrado na faixa de volume de retenção entre 12 e 13 mL é representado por associações intermoleculares de elevada massa molar do tipo asfaltenos (Gordillo et al, 2010; Tovar et al, 2012). Os resultados são baseados no princípio da técnica, as moléculas pequenas o bastante

para entrarem nos poros da resina, ao longo da coluna são momentaneamente removidas do fluxo principal de solvente (exclusão), necessitando de mais tempo para atravessar a coluna. Porém, fazendo uso desta técnica de caracterização coloidal é possível determinar as massas molares médias numéricas e ponderadas para o resíduo no total, resinas e asfaltenos integrando as áreas dos picos. A estimativa do teor de asfaltenos e o índice de polidispersidade também foram determinados e os valores são reportados na Tabela 7.2.

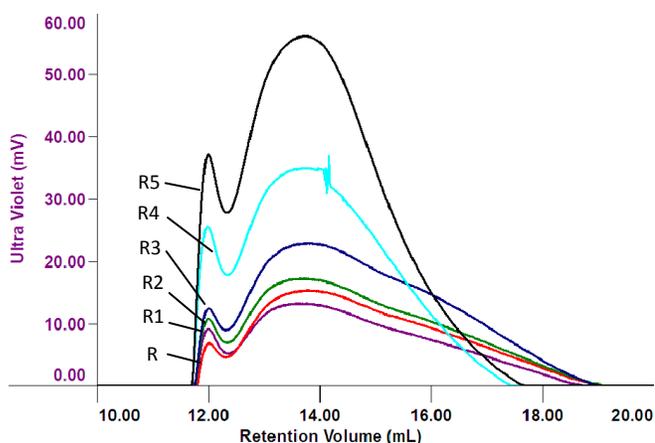


Figura 7.3 Cromatogramas SEC/GPC para a distribuição de massa molar das diferentes frações do petróleo ETA

Tabela 7.2 Caracterização coloidal dos resíduos do petróleo ETA

Resíduo	Distribuição de massa molar		Massa molar resinas		Massa molar dos Asfaltenos		Asfaltenos (%)	PDI
	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)		
R	1002	2842	932	2042	12330	12653	7,30	2,84
R1	897	2412	859	1945	12317	12581	4,30	2,70
R2	924	2706	864	1974	12305	12646	6,60	2,93
R3	911	2589	861	1962	12468	12777	5,47	2,84
R4	1538	3645	1386	2508	12245	12701	11,14	1,81
R5	1578	3631	1437	2603	12399	12802	10,11	2,30

A intensidade dos picos dentro da distribuição de massa molar das amostras fica mais pronunciada do resíduo R para o R5 (ver Figura 7.3), comportamento envolvido pelo aumento na concentração de compostos de elevada massa molar dentro das frações, pois os resíduos ficam mais concentrados de hidrocarbonetos pesados à medida que a temperatura do destilador molecular aumenta.

A massa molar média (M_n) para os resíduos em geral teve valores de 897-1578 kg kmol^{-1} e massa molar média ponderal (M_w) de 2412-3645 kg kmol^{-1} . Os resultados obtidos por SEC/GPC reportam valores maiores de massa molar para os resíduos de vácuo que foram separados a uma temperatura maior no destilador molecular (R4 e R5) (Figura 7.4) devido à evaporação dos hidrocarbonetos leves concentrando em hidrocarbonetos pesados. O índice de polidispersidade que indica o desvio da distribuição da massa molar e, segundo os dados reportados o resíduo R4 apresentou ter uma melhor distribuição das cadeias (mais homogêneas) em comparação dos outros resíduos, já que o seu valor foi o mais próximo de 1,0. Valores entre 1,81-2,93 foram encontrados para todos os resíduos do petróleo ETA.

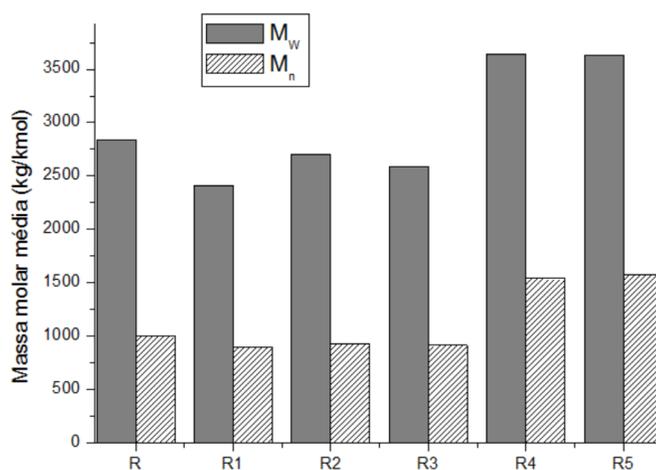


Figura 7.4 Massa molar média das frações pesadas de petróleo obtidas por análise SEC/GPC

Pela integração do primeiro pico utilizando o software OmniSEC 4.5 para a análise dos dados obtidos do SEC/GPC foi possível determinar a massa molar média dos asfaltenos presentes nas amostras. Massas molares médias (M_n) e (M_w) com valores de 12245-12468 kg kmol⁻¹ e 12581-12802 kg kmol⁻¹ foram determinadas para os resíduos do petróleo ETA. Além disso, a técnica permite ter uma estimativa do teor de asfaltenos presentes nas amostras, valores de 4,30-11,14% foram encontrados. Como esperado, observou-se uma tendência de aumento da presença de asfaltenos à medida que os resíduos ficam mais pesados (ver Figura 7.5).

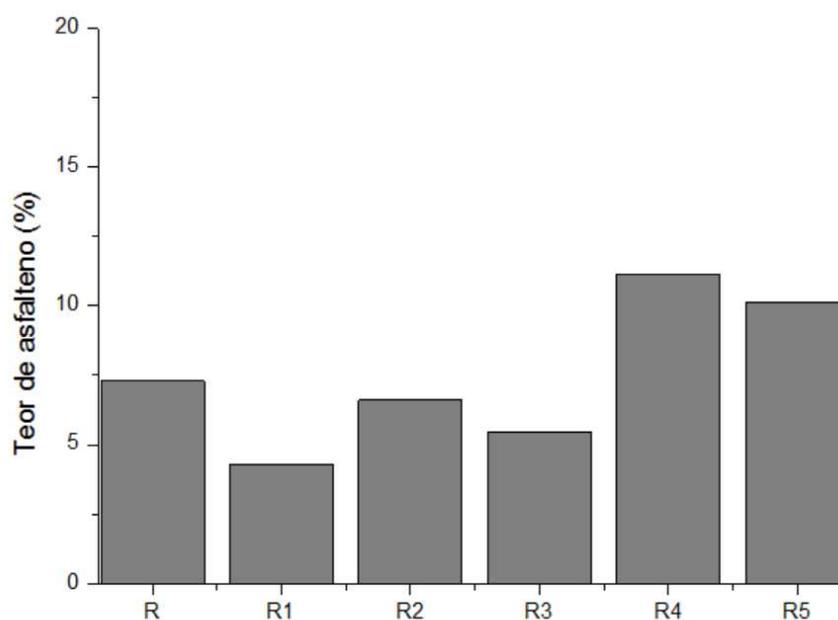


Figura 7.5 Teor de asfaltenos obtidos por SEC/GPC dos resíduos do petróleo ETA

Os valores de massa molar reportados neste capítulo para as frações pesadas do petróleo ETA estão em concordância com os resultados obtidos para outros diferentes resíduos de petróleos Brasileiros também processados por destilação molecular (Tovar et al, 2012).

7.3 CONCLUSÃO

A análise SEC/GPC para a determinação da distribuição da massa molar de frações pesadas de petróleo apresentou ser um método eficiente, confiável e prático. Valores de massa molar para as frações utilizadas neste trabalho fazem parte fundamental na avaliação da técnica de craqueamento térmico utilizando radiação via laser de CO₂. Além de avaliar a técnica, os dados de massa molar média são necessários como parâmetros de entrada na simulação do processo térmico assim como no balanço de massa e energia.

7.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acevedo, S., Gutierrez, L. B., Negrin, G., & Pereira, J. C. Molecular weight of petroleum asphaltenes: a comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry. *Energy & fuels*, 1548-1560, 2005.

Ali, F. A., Ghaloum, N., & Hauser, A. Structure representation of asphaltenes GPC fractions derived from kuwaiiti residual oils. *Energy & Fuels*, 231-238, 2006.

Borgund, A. E., Erstad, K., & Barth, T. Fractionation of crude oil acids by HPLC and chracterization of their properties and effects on gas hydrate surfaces. *Energy % Fuels*, 2816-2826, 2007.

Erstad, k., Hoiland, S., Fotland, P., & Barth, T. Influence of petroelum acids on gas hydrate wettability. *Energy & Fuels*, 2213-2219, 2009.

Espada, J. J., Coto, B., & Peña, J. L. Compositional and structural analysis of lubricating oil feedstock obtained from a light crude oil . *Energy & Fuels*, 888-893, 2009.

Espada, J. J., Coutinho, J. A., & Peña, J. L. Evaluation of methods for the extraction and characterization of waxes from crude oils. *Energy fuels*, 1837-1843, 2010.

Gordillo, C. A., Macias, C., Sbaite, P., Bernardo, C., Koroishi, E. T., & Maciel Filho, R. Caracterização de asfaltenos obtidos a partir de frações superpesadas de petróleo por meio de GPC e DLS. *Rio oil & gas. Expo and Conference 2010*. Rio de Janeiro, 2010.

Mansoori, G. A., Vazquez, D., & Shariaty-Niassar, M. Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling. *Journal of petroleum science and engineering*, 375-390, 2007.

Sato, S., & Takanoashi, T. Molecular weight calibration of asphaltenes using gel permeation chromatography/mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 1991-1994, 2005.

Tovar, L. P. *MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR REATIVA: Desenvolvimento, Avaliação e Aplicação para o Processamento de Frações Pesadas de Petróleo*. Campinas: UNICAMP, 2012.

Woods, J., Kung, J., Kingston, D., Kotlyar, L., Sparks, B., & McCracken, T. Canadian crudes: A comparative study of SARA fractions from a modified HPLC separation technique. *Oil & Gas science and technology* , 151-163, 2008.

Zuniga Linan, L. ; Melina Savioli Lopes ; Maria. R. Wolf Maciel ; Nádson. M. N. Lima ; Rubens Maciel Filho ; Embirucu, M. ; Medina, L. C. . Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 3068-3076, 2010.

8. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO A TÉCNICA DE DESTILAÇÃO SIMULADA (SimDis) DE ALTA TEMPERATURA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A destilação simulada é uma técnica de cromatografia que simula a destilação física de petróleos e suas frações. No entanto, dependendo da fração a analisar, existem normas específicas, por exemplo, a destilação simulada baseada na norma ASTM D3710 que é aplicada para gasolinas, naftas e produtos da destilação do petróleo com um ponto inicial de ebulição (PIE) de 55 °C até um ponto final de ebulição (PFE) de 260 °C, que não se aplica à destilação simulada para as gasolinas reformuladas. A norma ASTM D2887 se aplica à destilação simulada de frações de petróleo que geralmente tem um PIE superior na faixa de 55 °C até 538 °C. Por outro lado, para frações que têm um PIE de 174°C, com PFE em torno de 700 °C, utiliza-se a norma ASTM D6352. As frações pesadas de petróleo são analisadas pelo método D5307 ou D7169, petróleos na faixa de 90°C ou menos até 750°C. A destilação simulada segundo a norma ASTM D7169 utiliza colunas capilares, tornando mais eficiente o método, permitindo uma maior velocidade na análise, obtendo com maior precisão as curvas de destilação até 700 °C ou mais.

A caracterização de frações pesadas do petróleo é um grande desafio em termos analíticos, devido ao número de isômeros de hidrocarbonetos, que aumentam drasticamente com o aumento do número de carbonos, dificultando ainda mais as análises. Recentes métodos analíticos apresentam uma descrição global das frações pesadas de petróleo baseada nos pontos de ebulição, tal como é a destilação simulada, no entanto outros baseados na composição estrutural e elemental (ressonância magnética nuclear e fluorescência de raios X, respectivamente) são utilizados. Análises quantitativas relacionadas, por exemplo, com compostos saturados, aromáticos e resinas, podem ser realizadas unicamente por cromatografia líquida (LC) e espectrometria de massas (MS). Já compostos de até 32 famílias de hidrocarbonetos e compostos sulfurados são determinados a partir de MS (Dutriez et al., 2009).

A fusão de vários sistemas acoplados com diferentes tipos de cromatografia tem ajudado na melhoria das técnicas para análises específicas. A cromatografia gasosa dual (2D - CG ou CG - CG) tem sido utilizada para analisar destilados e alguns gasóleos e resíduos de vácuo, fazendo uso deste sistema em elevada temperatura (HT-2D-CG) desenvolveu-se uma poderosa ferramenta para analisar frações de resíduo de vácuo (Dutriez et al., 2009; Dutriez et al, 2010). Um sistema 2D - CG acoplado a cromatografia líquida a elevadas temperaturas para frações pesadas de petróleo tem sido aprovado recentemente para a obtenção da distribuição global da massa a partir de átomos de carbono e famílias químicas, estas últimas com uma melhor distinção dos compostos saturados (Dutriez et al, 2010). A destilação simulada por cromatografia a elevadas temperaturas (HT-SimDis GC) em resíduos de petróleo e seus produtos é capaz de obter pontos de ebulição atmosféricos equivalentes (AEBP) até 847 °C (Madhusudan et al, 1998). Por tal motivo, a HT-SimDis GC foi escolhida como ferramenta para as análises das frações pesadas de petróleo obtido da destilação molecular, atmosférica e dos produtos obtidos do craqueamento térmico por irradiação laser.

8.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

8.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As frações pesadas de petróleo ETA (resíduo atmosférico e seus resíduos da destilação molecular) foram diluídas com dissulfeto de carbono (CS₂) em aproximadamente 2% m/m. O solvente CS₂ de elevada pureza foi selecionado devido à solubilização dos resíduos, baixo ponto de ebulição e por ter um fator baixo de resposta no detector do CG.

A amostra de calibração que contém as *n*-parafinas de nC₅ até nC₁₁₀ foi preparada diluindo uma mistura líquida de *n*-parafinas leves (nC₅-nC₂₄), 7 µL e polywax 1000 (nC₂₆-nC₁₁₀), 0,02 g em CS₂. Um gasóleo de referência padrão comercial de elevado ponto de ebulição foi utilizado para testar a calibração do HT-SimDis GC e foi preparado da mesma maneira como as amostras. A Tabela 8.1 mostra as características comerciais dos padrões descritos anteriormente.

Tabela 8.1 Padrões comerciais utilizados na técnica HT-SimDis GC

Padrão	Lote/Catálogo	Marca
Amostra de calibração contendo as n-parafinas leves	Lote No. CE-1983 Cat. No. 5080-8716	Agilent Technologies
Gasóleo de referência ASTM D2887	No. 1 Lote 2 48873	Agilent Technologies
Polywax 1000	Lote No. A067718 Cat. 36227	Resket Corporation

8.1.2 TÉCNICA DE HT-SIMDIS GC

A destilação simulada *HT- SimDis GC* foi desenvolvida usando um cromatógrafo gasoso da série 7890A da *Agilent Technologies*[®] com injetor *co on-column* (COC) e detector de ionização de chama (FID), configurado pela *Wasson-ECE Instrumentation*[®], seguindo a norma ASTM D7169 que corresponde à destilação simulada com PFE de 720 °C (Figura 8.1). As amostras foram injetadas com um volume de 1,0 µL com um injetor automático, sendo que as análises foram realizadas em duplicata. As condições do método para o injetor e o detector são apresentadas na Tabela 8.2. A programação de temperatura no injetor foi de 50°C até 430 °C à 15°C/min com um fluxo de coluna de 22,5 mL/min e no forno foi de 40 °C até 430 °C à 10 °C/min por 5 minutos, o tempo final do método foi de 44 min. Uma coluna capilar de sílica fundida de alta temperatura (fase estacionária de Polidimetilsiloxano, 6 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, 0,15 da espessura de filme e fornecida pela Wasson[®]) foi utilizada para a análise por *HT-SimDis-GC*.



Figura 8.1 Sistema cromatográfico utilizado para a técnica HT- SimDis GC

Tabela 8.2 Condições do injetor e detector do método utilizado na técnica HT – SimDis GC

Injetor	Detector
Pressão: 3.217 psi	Temperatura: 430 °C
Purga do septo: 3 mL/min	Fluxo de H2: 35 mL/min
	Fluxo de Ar: 350 mL/min
	Make up (N2) constante: 30 mL/min
	(Col + make up = 30 mL/min)

O sistema computacional de aquisição de dados foi *Chemstation*. O software *Ascent Simdis for HPChem A06.01* foi utilizado para processar os dados adquiridos a partir da cromatografia.

8.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 8.2 mostra os cromatogramas da curva de calibração (mistura de n-parafinas leves e polywax), solvente CS₂ e o gásóleo de referência, utilizadas na calibração. A curva de calibração com os hidrocarbonetos de n-C₅ até n-C₁₁₀ de acordo a seu tempo de retenção e o cromatograma respectivo do branco foram utilizados no processamento do software do *SIMDIS*. No gásóleo o ponto inicial de ebulição (PIE) foi de 115°C e o ponto final de ebulição (PFE) de 475°C, correspondendo ao laudo fornecido.

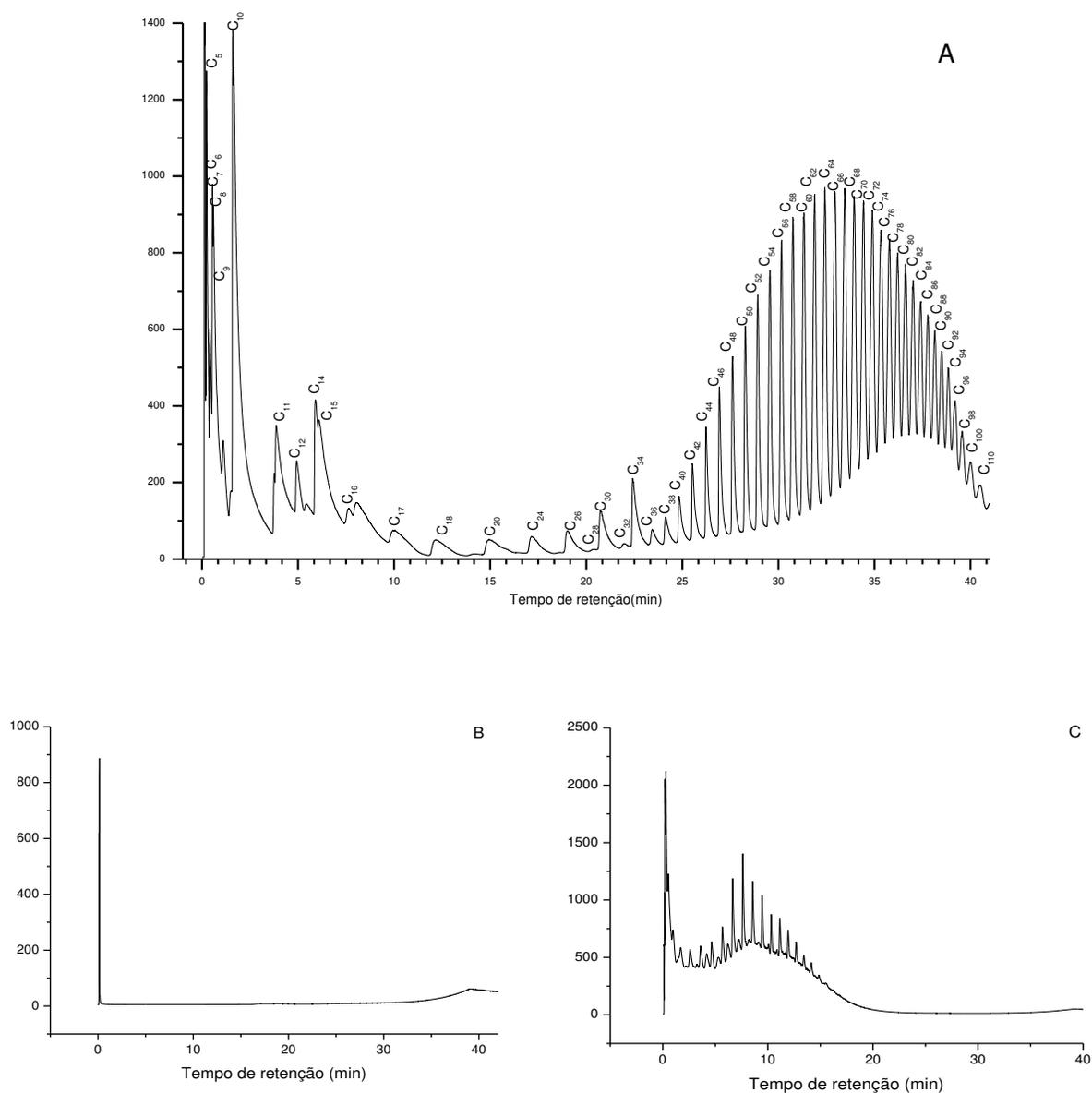


Figura 8.2 Curva de calibração (A), Solvente (B) e gasóleo de referência (C) obtidas por cromatografia gasosa

A curva de calibração (Figura 8.3) (tempo de retenção vs. ponto de ebulição de cada componente) pode ser essencialmente linear. Em nosso caso de estudo apresenta a linearidade a partir de C₂₀ até C₁₁₀. No entanto, considerou-se totalmente linear no software do *SimDis* ,

mostrando concordância entre o gás-óleo de referência e a curva de calibração como era esperado.

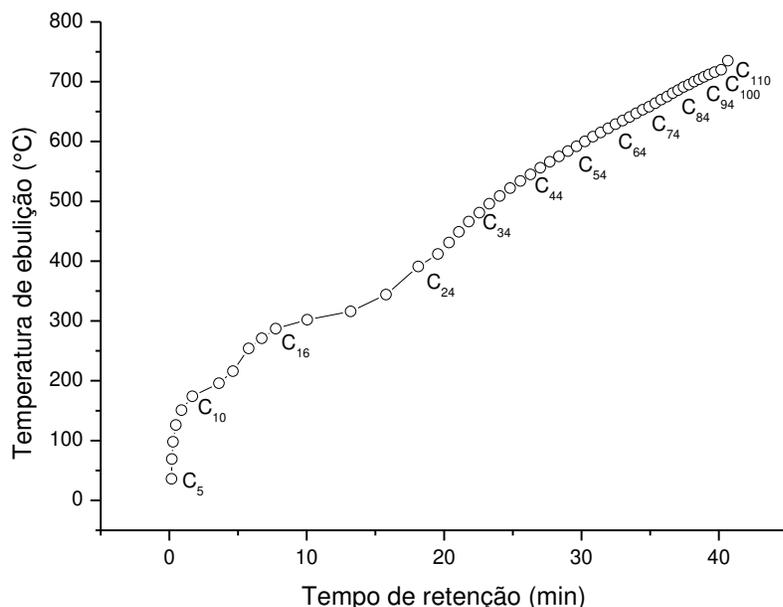


Figura 8.3 Curva de calibração por ponto de ebulição obtidas por HT-SimDis GC das frações pesadas de petróleo ETA

A Figura 8.4 mostra os cromatogramas para as frações pesadas do petróleo ETA. Na comparação direta dos cromatogramas é possível verificar que há um aumento do ponto inicial de ebulição (sentido de R para R5), resultado esperado já que na destilação molecular os compostos mais leves são evaporados à medida que a temperatura do destilador aumenta, consequentemente compostos de maior massa molar ficaram nos resíduos. Além disso, os cromatogramas das frações pesadas contêm dois picos maiores, em relação às frações de R4-R5, o segundo pico a elevadas temperaturas é maior em comparação com as frações R-R3, indicando assim que o primeiro grupo tem uma maior fração de elevado ponto de ebulição. O primeiro e o segundo pico na Figura 8.4 correspondem ao ponto de ebulição equivalente verdadeiro (AEBP) de aproximadamente 370°C e 715°C, respectivamente; os outros dois picos do segundo grupo têm um AEBP de aproximadamente 641°C e 710°C, respectivamente. A

intensidade do segundo pico pode estar relacionada com a presença de asfaltenos dentro das frações de petróleo. A maioria dos picos dos asfaltenos eluem entre 32 e 48 minutos a 425 °C, que corresponde a uma fração de AEBP entre 620 – 840°C, no entanto, não está claro se o pico é característico pela presença de asfaltenos ou por produtos obtidos da decomposição de asfaltenos, já que a decomposição de asfaltenos pode acontecer nessa faixa de temperatura (Madhusudan et al, 1998). Independente do significado deste comportamento seja pela presença ou pela decomposição de asfaltenos é possível identificar que este pico é mais intenso para os resíduos mais pesados (R4-R5), os quais apresentam em sua composição valores maiores de asfaltenos tal como foi mencionado nos capítulos anteriores.

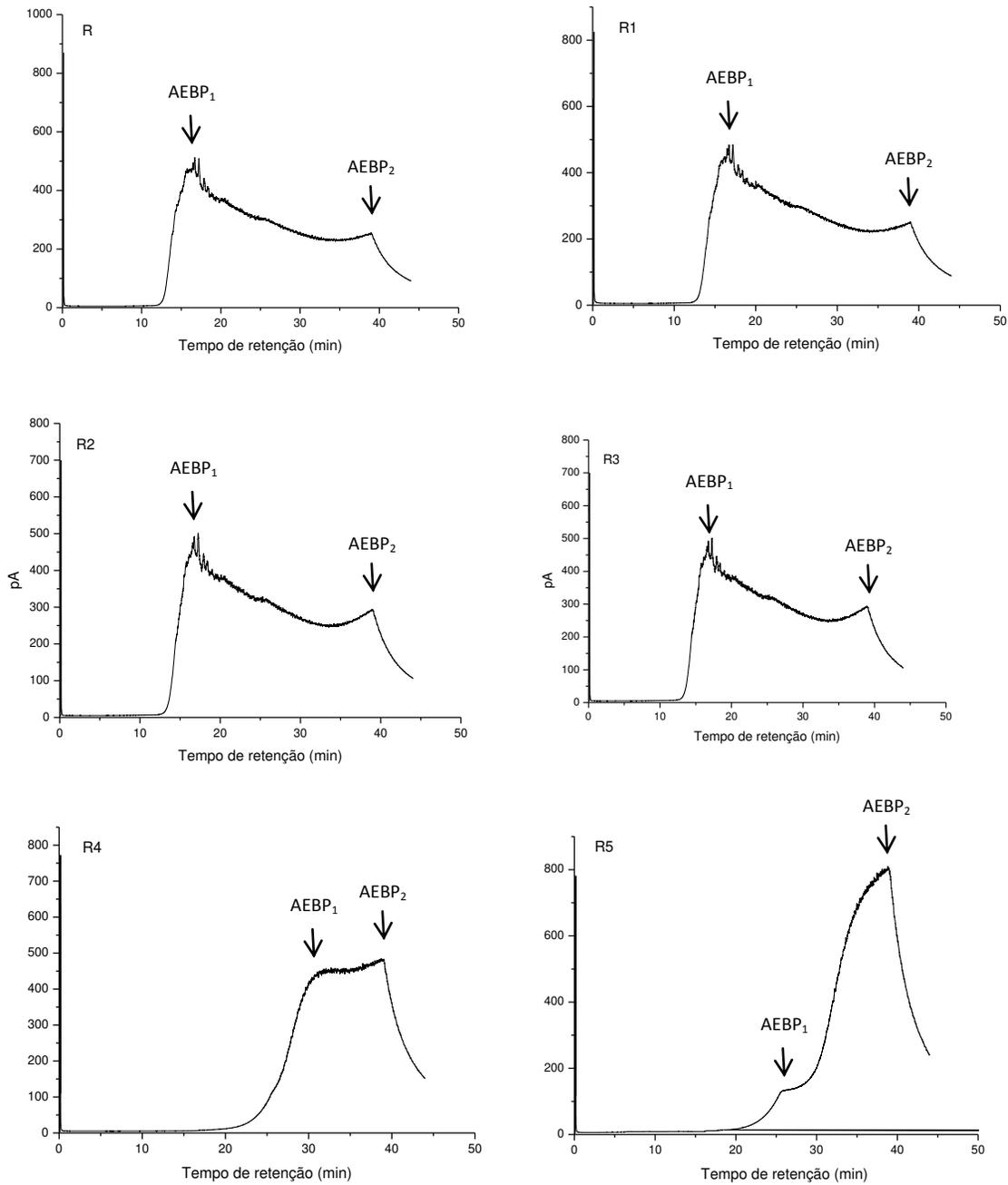


Figura 8.4 Cromatogramas HT-SimDis das frações de petróleo ETA obtidas pelo método GC

A Tabela 8.4 mostra a distribuição AEBP para as frações pesadas do petróleo ETA usando *HT-SimDis GC* segundo faixas de ponto de ebulição. Madhusudan et al., (1998) fizeram uma classificação por faixas de acordo com o ponto de ebulição das frações pesadas de petróleo (Tabela 8.3). Esta classificação que se estende até pontos de ebulição da ordem de 847 °C, foi utilizada para a classificação das frações analisadas. Frações com ponto de ebulição > 340°C (corte de saída para destilação atmosférica) nas frações R-R5 foram: 90,04; 98,84; 99,0; 99,0; 99,0 e 99,0 %, respectivamente. Por outro lado, corte de saída para destilação a vácuo (AEBP > 540°C) nas frações R- R5 foram: 41,24; 51,93; 51,8; 63,8; 62,89 e 66,8 %, respectivamente. Os pontos iniciais de ebulição para as frações de petróleo aumentam de R para R5, comprovando a ausência de compostos leves evaporados à medida que aumenta a temperatura utilizada no destilador molecular, este resultado pode ser visto melhor na Figura 8.5, a qual representa a curva de distribuição de ponto de ebulição, onde sendo possível ver o aumento do ponto inicial de ebulição para as frações analisadas. Os valores reportados na Tabela 8.4 são as frações mássicas para cada faixa de pontos de ebulição. Sabendo que pela técnica SimDis o teor de destilado acumulado diminuiu para o resíduo mais pesado (R-R5), sendo assim a porcentagem de destilado acumulado total de 99, 95, 94, 86, 76 e 67% para cada resíduo, respectivamente.

Tabela 8.3 Faixa de pontos de ebulição para diferentes frações

Fração	Ponto de ebulição verdadeiro (°C)
Nafta leve	PIE-130
Nafta pesada	130-220
Gasóleo atmosférico	220-340
Gasóleo leve	340-450
Gasóleo pesado de resíduo de vácuo	450-540
Gasóleo super pesado	540-847
Resíduo difícil de destilar	>847

Tabela 8.4 Análise HT – SimDis GC por distribuição de ponto de ebulição verdadeiro para as frações do petróleo ETA

Amostra	Distribuição do ponto de ebulição verdadeiro (%)				Ponto de ebulição	
	PIE-340°C	340-450	450-540°C	540°C-PFE	PIE (°C)	PFE (°C)
R	9,96	27,03	21,77	41,24	316,20	716,23
R1	0,16	18,50	28,41	51,93	338,54	750,00
R2	0	16,68	30,52	51,80	390,60	750,00
R3	0	3,27	31,93	63,80	428,40	750,00
R4	0	0,83	35,28	62,89	448,27	750,00
R5	0	0	32,21	66,80	477,20	750,00

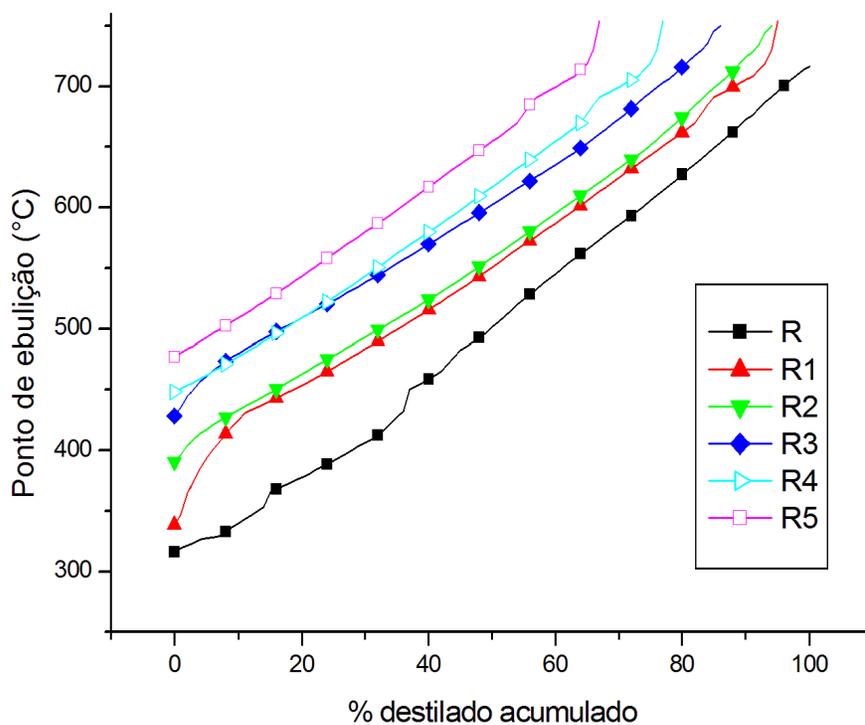


Figura 8.5 Curva de distribuição de ponto de ebulição das frações pesadas do petróleo ETA obtidas por HT-SimDis GC

A distribuição de ponto de ebulição verdadeiro segundo a Tabela 8.4 deixa em evidência o aumento de compostos na fração de gásóleo super pesado (540°C – PFE) para os resíduos mais pesados (aumento sentido R para R5) e um comportamento inverso em relação à fração de

gasóleo leve. A análise feita segundo o número de hidrocarbonetos como é apresentado na Figura 8.6 e mostrados na Tabela 8.5, indica que os resíduos R4 e R5 tem uma maior presença de grupos de n-hidrocarbonetos pesados de nC_{62} - nC_{110} e os resíduos R-R3 de n-hidrocarbonetos intermediários de nC_{11} - nC_{20} , por outro lado, nenhum dos resíduos proporcionou n-hidrocarbonetos leves. Este tipo de análise (HT-SimDis GC) é uma grande ferramenta que serve como meio de comparação e avaliação de muitos processos relacionados na conversão de hidrocarbonetos, neste caso de estudo, a técnica HT-SimDis GC será parte fundamental para avaliação do processo de craqueamento térmico utilizando radiação laser.

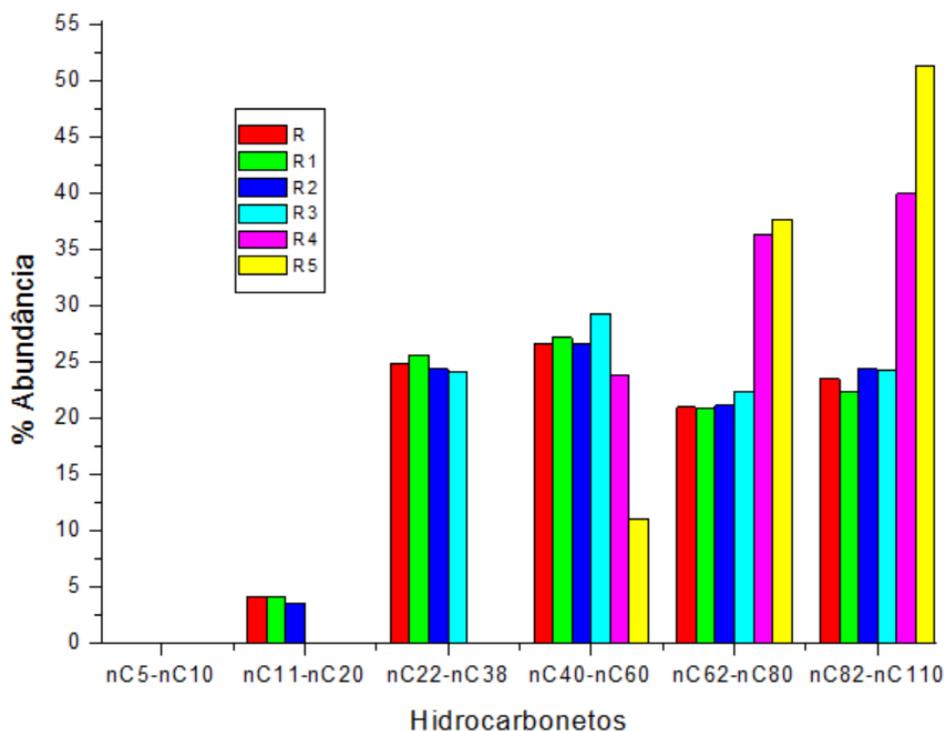


Figura 8.6 Análise por grupo de hidrocarbonetos obtidos a partir de dados HT-SimDis GC das frações pesadas do petróleo ETA

Tabela 8.5 Análise HT-SimDis GC por grupo de hidrocarbonetos presentes nas frações pesadas do petróleo ETA

Hidrocarbonetos	R	R1	R2	R3	R4	R5
nC ₅ -nC ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₁₁ -nC ₂₀	4,17	4,07	3,56	0,00	0,00	0,00
nC ₂₂ -nC ₃₈	24,81	25,63	24,33	24,11	0,00	0,00
nC ₄₀ -nC ₆₀	26,62	27,16	26,62	29,28	23,82	11,04
nC ₆₂ -nC ₈₀	20,95	20,85	21,12	22,35	36,24	37,63
nC ₈₂ -nC ₁₁₀	23,45	22,29	24,37	24,26	39,94	51,34

8.3 CONCLUSÃO

O método HT- SimDis GC estabeleceu-se como uma ferramenta útil na destilação simulada de frações pesadas de petróleo, a qual pode ser utilizada para determinar a distribuição de AEBP até 750 °C. Além disso, a técnica foi identificada como peça chave na avaliação do processo em estudo, obtendo-se satisfatoriamente a distribuição AEBP, curva de distribuição de ponto de ebulição e grau de abundância de hidrocarbonetos presentes em frações pesadas e super pesadas de petróleo, assim como os produtos obtidos em processos de conversão e separação.

8.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Bertoncini, F., Vial, J., et al. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils . *Journal of chromatography* , 2905-2913, 2009.

Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., & Hennion, M. Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel* , 2338-2345, 2010.

Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Bertoncini, F., & Hennion, M. Extended characterization of a vacuum gas oil by offline LC-high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Sep.Sci.* , 1787-1796, 2010.

Madhusudan Reddy, K., Wei, B., & Song, C. High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum resid and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis today* , 187-202, 1998.

9. PROJETO, MONTAGEM E CONSTRUÇÃO DA CÂMARA DE REAÇÃO PARA O CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO POR RADIAÇÃO VIA LASER DE CO₂

O procedimento experimental do craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo, segundo o descrito neste trabalho, se caracteriza em irradiar um feixe laser de CO₂ sobre a superfície do petróleo com a finalidade de quebrar as moléculas pela forte absorção para o comprimento de onda do laser de CO₂ (Scarparo et al, 1997). Elevadas temperaturas em curtos períodos de tempo (mseg) fazem do laser uma ferramenta útil, tornando possível um aquecimento rápido e controlado de uma região específica, com potencial para craquear hidrocarbonetos pesados em altas velocidades de varredura. Neste Capítulo, as especificações detalhadas em relação ao projeto e montagem do reator e condições experimentais preliminares de operação do processo de craqueamento térmico por irradiação das frações pesadas do petróleo ETA são descritas.

9.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O reator craqueamento a laser foi inicialmente projetado e construído numa forma cilíndrica como aparece na Figura 9.1. A base do reator é de aço inox com uma válvula que controla a entrada de gás de purga na parte inferior (1). Uma parte cilíndrica de vidro borossilicato com um diâmetro interno de 8,0 cm e uma altura de 4,5 cm está encaixada na parte superior da base metálica, totalmente hermética, impossibilitando a saída dos produtos (2) (gases e líquidos). Na parte superior do corpo de vidro há uma peça cilíndrica de Nylon (3) (diâmetro de 12,5 cm e um comprimento de 3 cm) que funciona como tampa, a qual contém em sua parte interior uma lente de seleneto de zinco (4) (diâmetro de 5,08 cm e espessura de 3,5 mm). Este é um material transparente ao comprimento de onda do laser de CO₂, permitindo a

passagem do feixe sem alterar as propriedades do laser (potência, diâmetro do feixe e/ou velocidade de varredura). Uma conexão com quatro saídas encontra-se na parte superior do reator: na saída de topo um medidor de pressão (5); na saída de fundo foi instalada uma válvula para a saída do gás de purga (6) e, por último, na saída lateral encontra-se uma válvula para controlar o fluxo dos gases da reação (7) para um *bag* coletor de gases (volume de 500 mL (6" X 6")) com septo simples de polipropileno da marca SKC Tedlar®.

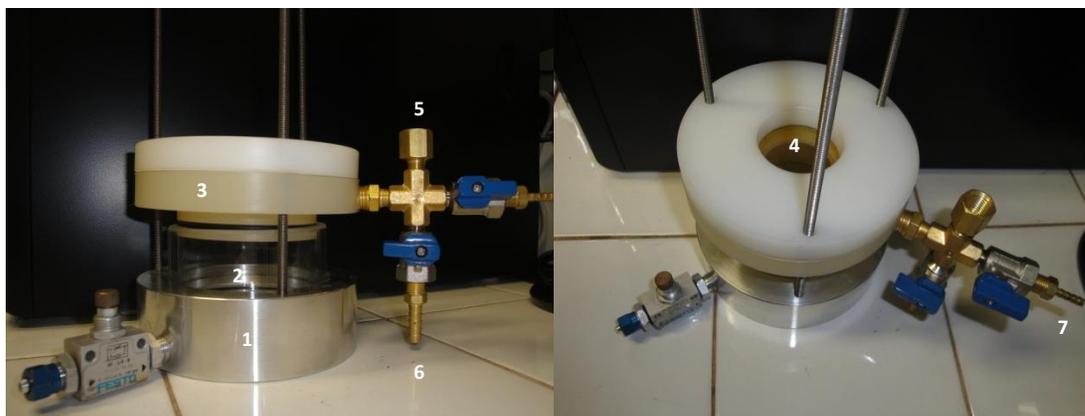
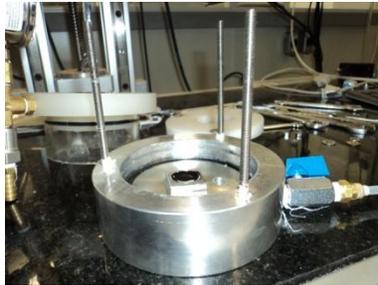


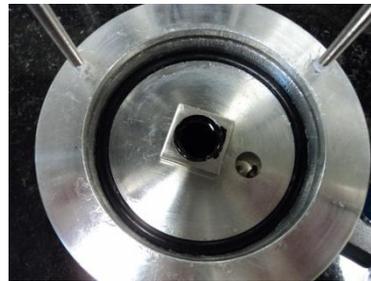
Figura 9.1 Primeiro reator de craqueamento a laser para o processo RTC de frações pesadas de petróleo

A montagem do sistema RTC é apresentada na Figura 9.2. Inicialmente, uma amostra de resíduo do petróleo ETA de aproximadamente 0,4 g foi colocada na base metálica (a, b); posteriormente o cilindro de vidro foi juntado na peça de nylon (c) e logo acoplado na base metálica (d). A lente de seleneto de zinco foi colocada na base de nylon (e, f) e tampada para uma posterior fixação com a base (g, h). Uma vez fechado o reator, ele foi encaixado embaixo do scanner óptico de varredura. Para a purga do reator, alimentou-se uma vazão de aproximadamente 150 mL/min de gás de argônio por 10 min. A válvula que dá saída para o *bag* coletor de gases se manteve fechada enquanto a purga foi acontecendo. Uma vez purgado o reator, as válvulas de saída e entrada de argônio foram fechadas junto à válvula do *bag*. Posteriormente, de acordo com a condição de operação do laser (potência e velocidade de varredura) a amostra de petróleo foi irradiada (i). Após a irradiação, o dado de pressão reportado pelo manômetro foi registrado e a válvula de entrada do gás de purga foi aberta para

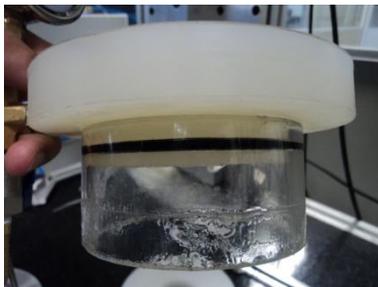
arrastar os gases da reação a uma vazão de 100 mL/min por aproximadamente 3 minutos. O *bag* foi levado posteriormente para análise por cromatografia gasosa. Por outro lado, a fração líquida que fica dentro do reator foi levada para análise no HT-SimDis GC para identificar e quantificar os possíveis produtos obtidos do craqueamento térmico por irradiação laser.



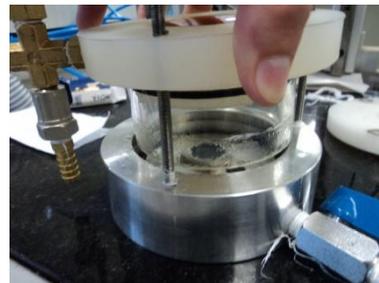
(a)



(b)



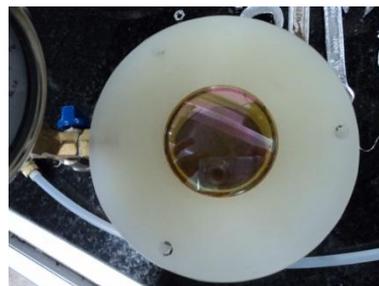
(c)



(d)



(e)



(f)

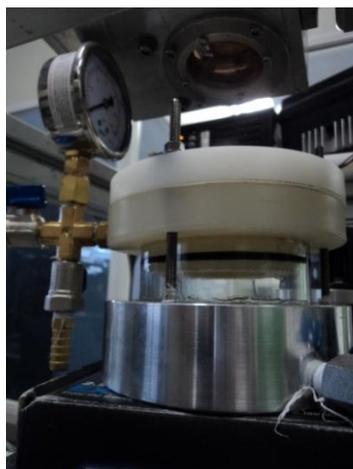


(g)

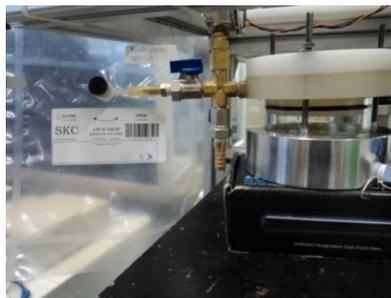


(h)

Projeto, montagem e construção da câmara de reação para o craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo por radiação via laser de CO₂



(i)



(ii)

Figura 9.2 Montagem do sistema RTC

9.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A altura inicial proposta do reator era de 20 cm (peça de vidro boro-silicato), mas, com esta altura, o tempo de purga do reator era bastante longo, aproximadamente 40 minutos. Dessa forma, uma diminuição da altura para 4,5 cm foi realizada, reduzindo-se assim o tempo de purga para no máximo 10 min, estimativa calculada a partir da equação 9.1, tendo em consideração uma redução da concentração inicial de ar para cerca de 0,25 %.

$$C_F = C_0 \cdot e^{\left(\frac{-V_{gás}}{V_{res}}\right)}, V_{gás} = v_{gás} \cdot t \quad 9.1$$

sendo que C_F e C_0 as concentrações finais e iniciais em mg/mL, respectivamente. $V_{gás}$ é o volume de gás em mL, V_{res} é o volume do reservatório em mL, $v_{gás}$ é a vazão do gás de purga em mL/min e t é o tempo estimado de purga em min.

Nitrogênio como gás de purga foi proposto inicialmente, mas esta consideração foi descartada devido à possíveis interferências na análise de gases de reação, já que nitrogênio era um dos produtos a serem analisados. Portanto, argônio foi selecionado como gás de purga do reator. O calculo da quantidade de gás produzida, bem como a sua composição, é

extremamente importante para estimar o balanço de massa do processo. Por tal motivo, um manômetro com pressão máxima de 2 kgf/cm² foi instalado na parte superior da conexão com quatro saídas, a qual está unida com a câmara. Um *bag* foi utilizado para coletar os gases da reação e estes foram analisados por cromatografia gasosa no Laboratório de Hidrogênio, pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP. Gases como H₂, N₂, O₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos de C₁-C₄ foram quantificados.

Uma vez feita a montagem do sistema de craqueamento a laser, descrito anteriormente, prosseguiu-se com testes preliminares com a finalidade de observar a produção de gases. O estudo nesta parte se focou em levar amostras do gás produzido em diferentes condições de irradiação com o objetivo de dar início à preparação do método analítico empregado para a cromatografia gasosa. Inicialmente, um método para quantificar concentrações de gases tais como: H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, metano, etano, etileno e propano com limite de detecção de 5,0% mol/mol foi elaborado. A Tabela 9.1 apresenta as condições de irradiação das amostras enviadas inicialmente para análise da fração gasosa.

Tabela 9.1 Primeiro conjunto de condições de irradiação para a identificação dos gases de reação

Experimento	Potência (W)	Velocidade de varredura (m/s)	Varredura *
1	10	0,85	4
2	25	0,45	4
3	25	0,85	4
4	10	0,45	8
5	17,5	0,65	6

*Corresponde às vezes que o laser de CO₂ faz uma varredura quadrada de 1.2 x 1.2 cm

Nesta tentativa de avaliação do método não foi possível identificar nenhum gás produzido, exceto argônio e 7% mol/mol de ar. Por tal motivo, foi assumido que ocorria: primeiro, vazamento por alguma das conexões; segundo, as condições de irradiação não eram suficientes para produzir os gases (sabendo que o sensor marcava a temperatura de

craqueamento); terceiro, que os gases estavam diluídos o suficiente para não ser detectados pelo CG. Foram propostas, portanto, novas condições de irradiação com a finalidade de obter temperaturas maiores que aquelas encontradas para o craqueamento (Tabela 9.2). Além disso, foram revisadas todas as conexões para observar se algum vazamento estava presente e, por último o método do CG foi modificado para obter concentrações com limite de detecção de 1% mol/mol.

Tabela 9.2 Segundo conjunto de condições de irradiação para a identificação de gases de reação

Experimento	Potência (W)	Velocidade de varredura (m/s)	varreduras
1	50	0,45	6
2	80	0,45	10
3	65	0,65	8

Os resultados obtidos para as amostras foram de novo quantidade de argônio e concentração de ar 3% mol/mol. Conclui-se, novamente, que as amostras possivelmente encontravam-se muito diluídas e decidiu-se fazer um método de traços com limite de detecção de 0,0020 % mol/mol. No entanto, para saber se existia algum vazamento, foram injetadas no sistema duas amostras contendo 2 mL e 10 mL de uma mistura de gás padrão (H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, metano, etano, etileno e propeno) na entrada do gás de purga. A metodologia utilizada foi a mesma como se fosse irradiada uma amostra de petróleo, passando inicialmente um gás de purga por 10 min a uma vazão de 150 mL/min. Posteriormente, foi injetada a amostra da mistura de padrões na corrente de entrada com uma seringa e, por último, passou-se um gás de arraste a uma vazão de 100 mL/min por 2 minutos e foi coletado no *bag*. Igual procedimento foi empregado para a outra amostra de 10 mL contendo a mistura de gases padrão. As duas amostras foram analisadas pelo método de traços obtendo somente quantidades de argônio e 4% mol/mol ar. Este resultado indicou que o sistema estava com vazamento em alguma conexão e foi levado em consideração o seguinte:

1. O tamanho do reator estava muito grande para a quantidade de amostra, tendo sido feita uma redução do diâmetro e da altura para reduzir assim o tempo de purga do reator e também a diluição da amostra de gás;
2. O sistema de acoplamento das peças (base inox, cilindro de vidro e peça de nylon) aumenta o erro e dificulta o ajuste das mesmas, favorecendo o vazamento por alguma dessas partes. No entanto, foi feita uma peça conjunta, na qual só seja retirada a tampa superior que segura a lente de ZnSe;
3. A conexão de metal (conexão com as quatro saídas contendo o manômetro e as válvulas para a saída dos gases de purga e de reação) com uma entrada de nylon não é a mais indicada, produzindo assim um fácil desajuste a cada vez que uma nova amostra era preparada. Porém, um painel contendo estas conexões, as quais devem estar fixamente ligadas à parte superior do reator (tampa que segura a lente) foi feito;
4. A lente de ZnSe deve estar vedada com um aperfeiçoamento do sistema de *o-rings* entre a peça conjunta e a tampa superior.

Um aperfeiçoamento do sistema, levando em consideração os itens descritos anteriormente, foi realizado para o desenvolvimento do projeto do reator de craqueamento a laser. A Figura 9.3 representa a nova câmara de reação, a qual foi empregada para a continuação do trabalho, utilizando o mesmo procedimento experimental do craqueamento a laser, descrito neste Capítulo, para a irradiação de amostras de petróleo. O novo protótipo de reator é totalmente hermético, evitando assim a perda de gases de reação e, tendo como única peça desmontável a parte superior (base da lente de seleneto de zinco (ZnSe)), a qual é a janela de entrada/saída da amostra de petróleo.

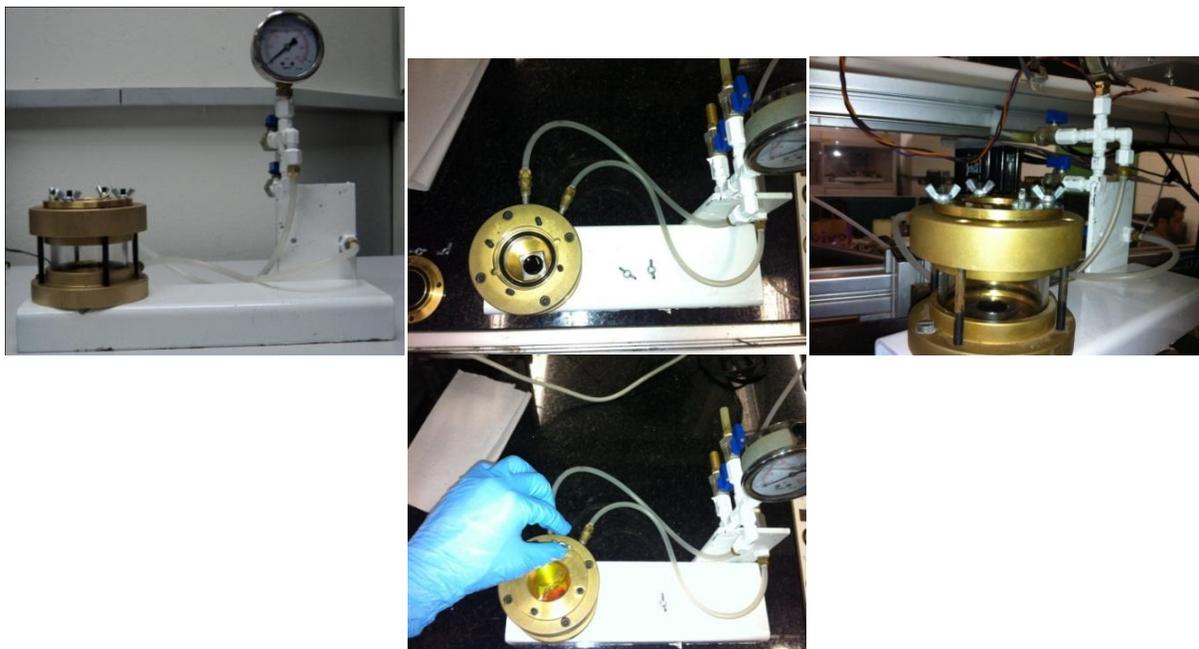


Figura 9.3 Nova câmara de reação para craqueamento a laser

A câmara foi testada, com a irradiação da amostra, e foi injetado argônio até o manômetro marcar uma pressão de 1 kgf/cm². Posteriormente, foram fechadas todas as válvulas de entrada e saída de gases para verificação, por 6 horas, se alguma diferença do nível de pressão seria reportada. Uma vez o tempo finalizado, a medida de pressão foi confirmada no mesmo nível e a amostra foi levada para método analítico de gases, identificando a presença de gases de reação, tais como: CO₂, etileno, etano, propano e CO.

9.3 CONCLUSÃO

Um novo sistema do reator craqueamento a laser foi projetado, dimensionado e construído com a finalidade de reduzir por completo fugas dos gases de reação e reduzir o erro na quantificação das amostras tanto da fase gasosa como na fase líquida.

9.4 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Scarparo, M., Kiel, A., Zhiyao, A., Ferrari, C., Chen, Q., & Miller, A. (1997). Study of resin based materials using CO₂ laser stereolithography. *Polymer*, 2175-2181.

10. ABORDAGEM COMPUTACIONAL PARA O ESTUDO DO PROCESSO CTR DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO

A proposta do processo de craqueamento térmico usando irradiação laser (CTR) está sendo desenvolvido como uma nova tecnologia para o craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo. A inovadora tecnologia foi proposta devido ao elevado consumo energético utilizados pelas técnicas convencionais, consumo este requerido para levar uma massa determinada de hidrocarbonetos até a temperatura inicial das reações de craqueamento. Aproveitando a vantagem da tecnologia do laser de CO₂, elevadas temperaturas (acima de 800 °C) em milésimos de segundo podem ser obtidas.

As aplicações de laser de CO₂ na indústria são diversas, envolvendo desde a área da saúde até a indústria automobilística, esta última fazendo uso da elevada energia para cortes rápidos e bem precisos em 3D. No entanto, o desenvolvimento de lasers de CO₂ muito mais precisos tem tido aplicações como ferramenta na construção de microfluidos ou micro-reatores para uso específicos na pesquisa da área biológica, química ou biomédica. Micro-canais perfeitamente desenhados em até 0,127 mm de diâmetro em materiais, tais como poliestirenos, foram realizados fazendo uso de um conjunto controlado dos parâmetros operacionais do feixe laser (Li et al., 2012).

O laser de CO₂ é capaz de gerar temperaturas elevadas em uma ampla gama de materiais. No caso do craqueamento térmico de frações de petróleo, os valores de temperatura devem ser controlados, senão reações indesejadas podem ser produzidas. Estudos que envolvem craqueamento térmico por radiação em óleos pesados indicam que elevadas temperaturas (>650 °C) favorecem a formação de coque como resultado de uma série de reações de condensação, produzindo compostos com maior massa molar e elevado grau aromático (Zaykina et al., 2001).

Por tal motivo, o principal objetivo neste Capítulo é identificar a transferência de calor dentro da amostra para controlar a distribuição da temperatura de craqueamento. Para tanto, os melhores valores das condições de operação de laser (potência, velocidade de varredura e varredura) foram encontrados. O estudo das condições de operação do laser foi realizado analisando a área de irradiação em um só ponto de irradiação do laser, ou seja, como modo pulsado. A abordagem computacional permite assim encontrar os melhores valores das condições do laser com o objetivo de poupar tempo nos planejamentos de experimentos e se ter uma ideia de como é a distribuição de temperatura na superfície e interior das amostras de petróleo.

10.1 ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

A temperatura transiente gerada durante o processo de craqueamento térmico é baseada no mecanismo de condução de calor, de complexa solução analítica, sendo necessária a utilização de um método numérico para solucionar o modelo matemático. Hoje em dia, existem vários softwares comerciais que servem de plataformas para a solução de problemas deste tipo por diversos métodos. Nesse trabalho optou-se pelo software ANSYS 13.0[®] para desenvolver a solução.

A análise térmica do ANSYS é baseada na equação que relaciona o fenômeno de condução de calor, tendo em conta os fluxos uni, bi e tridimensionais, dada por:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) + \nabla \vec{q} = H_{gen} \quad 10.1$$

na qual ρ é densidade do material (kg/m^3), C_p é capacidade calorífica (J/kg.K), \vec{v} é vetor velocidade em m/s , T é temperatura (K), \vec{q} é vetor de fluxo de calor, H_{gen} é geração de calor interno (W/m^3) e ∇T é o operador do gradiente de temperatura. O vetor fluxo de calor pode ser escrito em termos do gradiente de temperatura como segue:

$$\vec{q} = -[K] \cdot \nabla T, [K] = \begin{bmatrix} K_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{bmatrix} \quad 10.2$$

Sendo que $[K]$ é a matriz da condutividade térmica; K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} são valores de condutividade térmica nas direções x , y e z , respectivamente.

O termo H_{gen} , dado pela equação 10.3 se refere à geração de calor no sistema e é oriundo do laser e da variação da entalpia das reações químicas que ocorrem durante o processo de craqueamento térmico:

$$H_{gen} = H_{Laser} + \Delta H_s \quad 10.3$$

A geração de energia pelas reações endotérmicas de craqueamento esta representada pela equação 10.4 a seguir (Zaykin et al, 2003):

$$\Delta H_s = \frac{\alpha \cdot E_2 \cdot M_n}{\rho} \quad 10.4$$

Na qual, α é o grau de conversão da fração de entrada que reagiu, M_n é a massa molar numérica (kg/mol), E_2 (kJ/mol), é a energia de ativação calculada pelo método de Arrhenius, sendo dependente do grau de conversão, (equação 6.10) e foi determinada no capítulo 6. Por outro lado, o calor gerado pelo laser é dado por (Scarparo et al, 1997):

$$H_{Laser} = \frac{P}{V_i} = \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} \quad 10.5$$

na qual P é a potência do laser (W), V_i é o volume irradiado (m^3), ω é o diâmetro do feixe laser (m) e δ é a profundidade de penetração do laser (m).

Combinando as equações 10.1-10.5, obtém-se, desta forma, a descrição do sistema:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} + \frac{\alpha \cdot E_2 \cdot M_n}{\rho} \quad 10.6$$

Ou, considerando \vec{K} constante e escrevendo a equação 10.6 em termos dos operadores derivada convectiva (D/Dt) e laplaciano (∇^2), a equação que descreve o sistema é dada pela equação 10.7:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{DT}{Dt} \right) = \vec{K} \cdot \nabla^2 T + \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} + \frac{\alpha \cdot E_2 \cdot M_n}{\rho} \quad 10.7$$

Nesse estudo, foram feitas algumas considerações:

- Considerou-se para o modelo que o laser está percorrendo uma circunferência de raio (Omega), e que o tempo que ele fica em contato com o volume é t_d , este tempo de interação é chamado de *dwell time*:

$$t_d = \frac{2\omega}{V_s} \quad 10.8$$

sendo V_s é velocidade de varredura (m/s).

- Em $t=0$, a temperatura é igual em todo o material, e está em equilíbrio térmico com o ambiente, portanto:

$$t = 0 \rightarrow T = T_{amb} \quad 10.9$$

- Na amostra, para $x, y, z \rightarrow \infty$, a temperatura da amostra equivale à temperatura ambiente:

$$x, y, z = \infty \rightarrow T = T_\infty (T_\infty = 295,15K) \quad 10.10$$

- Acima da amostra, encontra-se ar. Deve-se, pois, levar em consideração a convecção de calor entre o petróleo e o ar. A transferência de calor por convecção em uma direção é dada pela equação:

$$\frac{\partial q_{conv}}{\partial z} = h \cdot (T_m - T_{amb}) \quad 10.11$$

Onde h é o coeficiente de transferência de calor por convecção.

- Foi considerada que não existe perda de calor por radiação, sabendo que todo corpo capaz de absorver toda energia radiante que nele incide é denominado radiador ideal ou corpo negro. Assim, como o caso do petróleo, por ser corpo negro é o que melhor absorve a radiação.

10.2 ANÁLISE DA IRRADIAÇÃO EM LASER MODO PULSADO

10.2.1 MODELAGEM POR VOLUMES FINITOS

A Figura 10.1 mostra um esquema simplificado do craqueamento usando laser, para um determinado volume de petróleo. Para esta fase de simulação, a análise de transferência de calor é definida para um só ponto de irradiação (modo pulsado) sobre a superfície do material, no qual o tempo de irradiação ou *dwell time* é dependente da velocidade de varredura. O modelo é representado por dois cilindros concêntricos (diâmetro do feixe laser ou diâmetro interno 0,8 mm; diâmetro externo 1,2 mm), sendo o cilindro central o volume irradiado. Uma geometria de irradiação quadrada de 1,2 cm x 1,2 cm foi assumida, porém, no volume de controle (cilindro central), o termo de geração de calor interno é zero ($H_{gen}=0$) durante o tempo do período da varredura até o próximo *dwell time*. Os resíduos de vácuo do petróleo ETA foram analisados na simulação. Nesta parte do projeto, as caracterizações descritas nos Capítulos anteriores são utilizadas como parâmetros de entrada na simulação. As propriedades térmicas do resíduo atmosférico utilizadas na simulação são resumidas na Tabela 10.1.

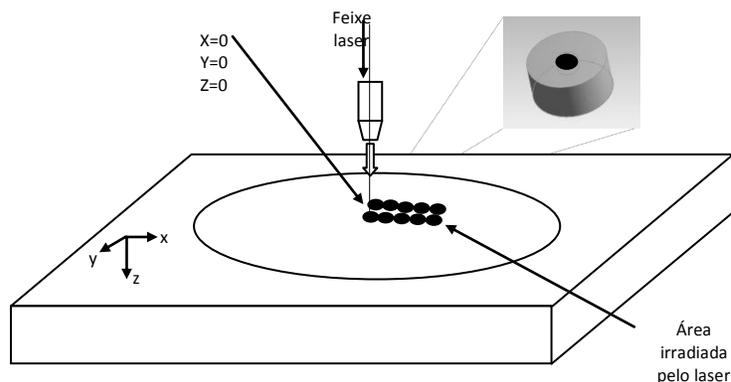


Figura 10.1 Esquema simplificado da área de irradiação sobre a amostra de petróleo e seu volume de controle

Tabela 10.1 Resumo das propriedades usadas na simulação dos resíduos de vácuo do petróleo ETA

Propriedade	Valor/Função	Faixa de operação	Fonte/Método
Densidade (kg/m ³)	970-1028	298,15 K	ASTM D70
Massa molar numérica (kg/kmol)	897-1578	-	Técnica SEC (Capítulo 7)
Capacidade calorífica (J/kg.K)	$C_p = -2,70028 + 3,58301 \exp\left(\frac{T}{1194,96017}\right)$	300-600K	(Abordagem computacional, Capítulo 5)
Condutividade térmica (W/m.K)	$K = 0,04997 + 0,79976 \exp\left(\frac{-T}{138,21065}\right)$	300-600K	(Abordagem computacional, Capítulo 5)
Profundidade de penetração (μm)	0,479-0,493	-	Lei Beer-Lambert /Infravermelho
Temperatura de craqueamento (K)	745,90-754,9	-	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O modelo matemático foi resolvido numericamente pelo método de volumes finitos implementado na plataforma comercial ANSYS 13.0. Neste caso, para se determinarem os valores de temperatura, uma malha de volume foi criada usando a ferramenta *CFX-mesh*, na qual o volume tetraédrico foi selecionado.

10.2.2 PLANEJAMENTO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

As condições operacionais do laser foram montadas e analisadas pelo delineamento composto central rotacional. O software estatístico STATISTICA 7 da *Statsoft Inc* (2004) foi

usado para criar a matriz de planejamento que possibilita analisar os dados obtidos da simulação. Potência do laser (P), velocidade de varredura (V_s) e varredura (V) foram considerados como variáveis de entrada. Cada variável e sua faixa de estudo foram ajustados baseados em prévios planejamentos de experimentos, com a finalidade de definir as melhores condições relacionadas com a distribuição da temperatura de craqueamento. As variáveis e seus níveis são mostrados na Tabela 10.2.

Tabela 10.2 Níveis das variáveis do planejamento estatístico para os resíduos de vácuo do petróleo ETA

	Variáveis independentes	Variável codificada	Níveis				
			-1,68	-1	0	1	1,68
R1	Potência, P (W)	X_1	1,14	17,5	41,5	65,5	81,86
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,26	0,4	0,6	0,8	0,94
	Varreduras, V	X_3	5	6	8	10	12
R2	Potência, P (W)	X_1	28,2	35	45	55	61,8
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,33	0,4	0,5	0,6	0,67
	Varreduras, V	X_3	3	4	5	6	7
R3	Potência, P (W)	X_1	31,6	35	40	45	48,4
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,13	0,2	0,3	0,4	0,47
	Varreduras, V	X_3	2	3	4	5	6
R4	Potência, P (W)	X_1	31,6	35	40	45	48,4
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,27	0,30	0,35	0,4	0,43
	Varreduras, V	X_3	2	3	4	5	6
R5	Potência, P (W)	X_1	33,3	35	37,5	40	41,7
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,33	0,35	0,38	0,4	0,42
	Varreduras, V	X_3	2	3	4	5	6

Foi obtida uma matriz de planejamento por delineamento composto central rotacional. A análise estatística foi empregada para desenvolver os modelos matemáticos relacionando os parâmetros operacionais do laser que proporcionam uma melhor distribuição da temperatura de craqueamento dentro da amostra de petróleo. Porém, três respostas de temperatura foram consideradas da simulação: temperatura central, T_1 (definida no ponto central (0,0,0) do laser

sobre o resíduo), temperatura na profundidade, T_2 (temperatura equivalente à profundidade de absorção óptica, ponto $(0, \delta, 0)$) e temperatura no raio feixe laser, T_3 (temperatura equivalente no ponto do raio do feixe laser, ponto $(0, 0, \omega/2)$), como mostrado na Figura 10.2.

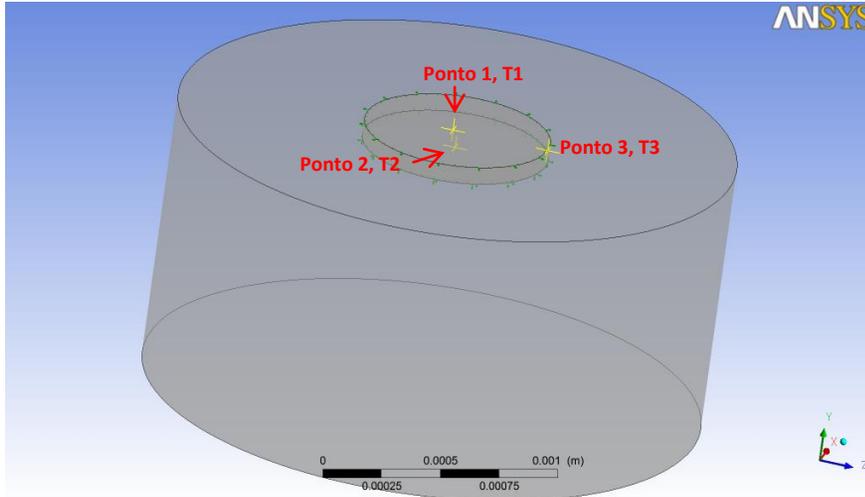


Figura 10.2 Pontos de análise de temperaturas obtidas pela simulação

No entanto, em desenvolvimentos com fluidodinâmica computacional sempre é importante ter uma boa qualidade da malha. Isto significa que uma malha deve ser testada para diferentes densidades de malha para assim verificar que a solução numérica seja independente da malha (mínima realização do sistema). Porém, para um ponto do planejamento experimental (nível 0), seis tipos de malhas foram gerados cada uma com diferente tamanho do elemento (Tabela 10.3). Um refinamento da malha foi feita na região de penetração do laser; neste caso a ferramenta de esfera de influência com raio 8×10^{-4} m foi empregada. Além disso, o critério para estabelecer a convergência numérica para as variáveis resposta foi de $< 1 \times 10^{-4}$.

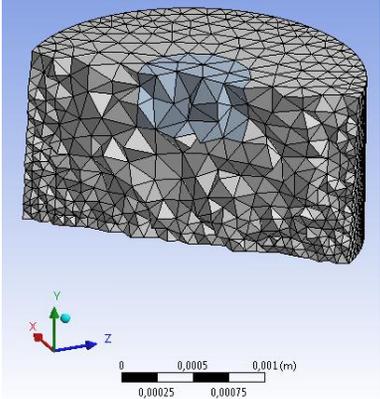
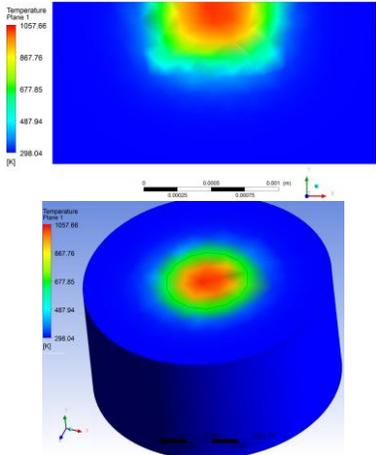
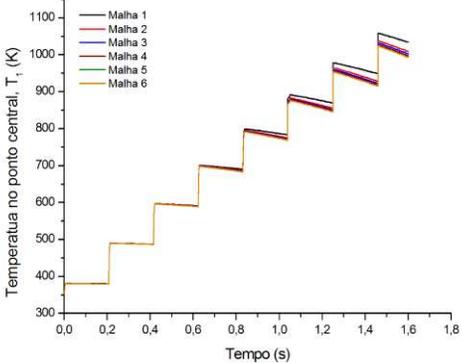
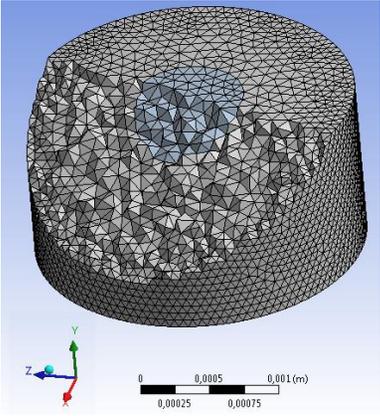
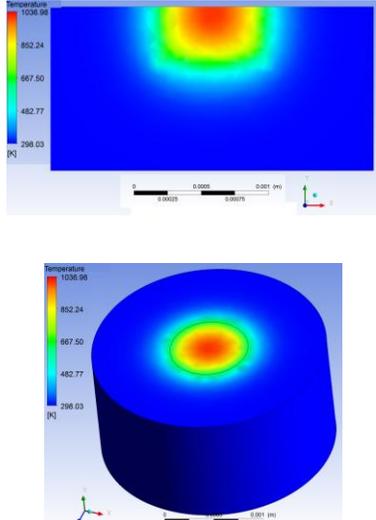
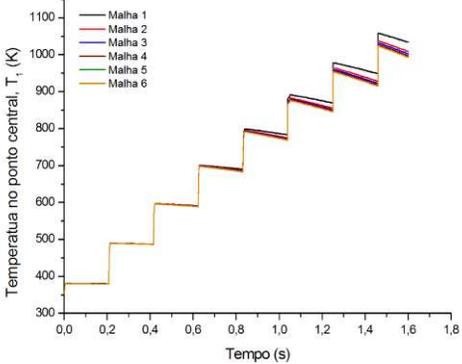
A Tabela 10.4 apresenta para cada diferente densidade de malha a distribuição de temperatura dentro do resíduo de petróleo e as respostas dos três pontos de temperaturas estudados. Uma grande diferença para as quatro primeiras densidades de malha é observada

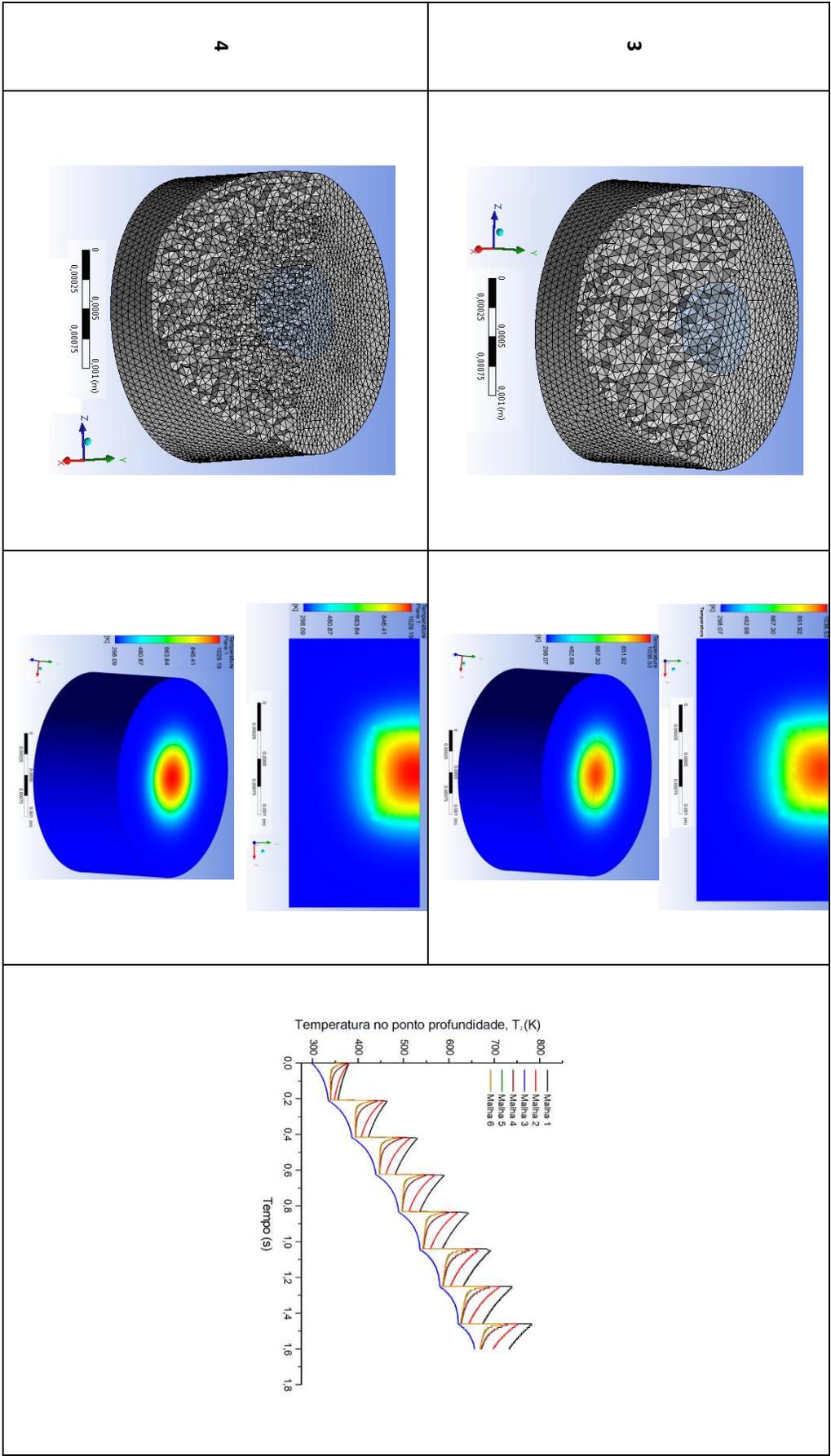
para os três pontos analisados (T_1 , T_2 e T_3). Por outro lado, é possível observar que as duas últimas densidades de malha satisfazem o critério de convergência para as respostas e, por conseguinte um tamanho de elemento de $3 \times 10^{-5}m$ foi utilizado para resolver o problema de transferência de calor.

Tabela 10.3 Características da malha de volume finitos na simulação do resíduo R1

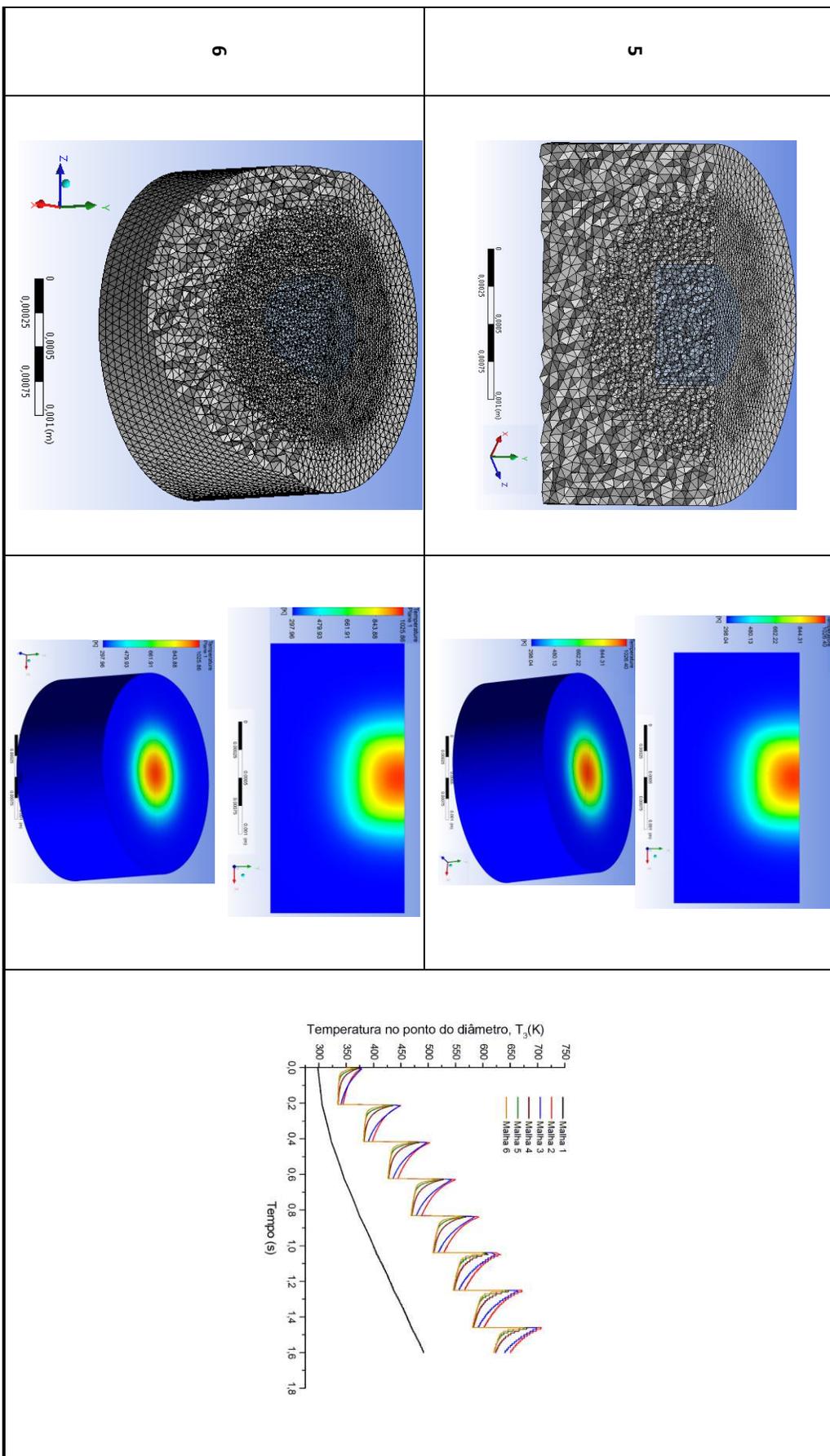
	Malha 1	Malha 2	Malha 3	Malha 4	Malha 5	Malha 6
Tamanho de elemento (m)	$1,8 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	8×10^{-5}	5×10^{-5}	$3,5 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}
Número total de nós	10059	15520	19602	36304	67106	92807
Número total de tetraedros	50191	80278	104202	202127	382629	534294

Tabela 10.4 Densidades de malha, distribuição de temperatura e respostas para os três pontos de temperatura para seis tipos de densidade de malha, resíduo R1.

Malha	Densidade de malha	Distribuição de temperatura	Respostas para os três pontos de temperatura
1			
2			



Abordagem computacional para o estudo do processo CTR de resíduos pesados de petróleo



Na Tabela 10.5, é apresentada a matriz do planejamento com os pontos axiais e os resultados para as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 de todos os resíduos de vácuo (R1-R5).

Tabela 10.5 Matriz do planejamento e resultados da simulação térmica para os resíduos de petróleo ETA

Resíduo	Ensaio	Variáveis Independentes			Respostas		
		Potência P (W)	Velocidade de varredura V_s (m/s)	Varreduras V	T_1 (K)	T_2 (K)	T_3 (K)
R1	1	17,50	0,40	6,00	631,92	497,48	480,71
	2	17,50	0,40	10,00	752,15	573,73	550,46
	3	17,50	0,80	6,00	488,47	408,98	398,92
	4	17,50	0,80	10,00	589,48	464,69	447,21
	5	65,50	0,40	6,00	1547,40	1044,20	981,43
	6	65,50	0,40	10,00	1997,40	1329,61	1242,51
	7	65,50	0,80	6,00	1010,51	712,97	675,32
	8	65,50	0,80	10,00	1388,54	921,49	856,05
	9	1,14	0,60	8,00	318,03	309,72	308,59
	10	81,86	0,60	8,00	1725,85	1129,03	1047,94
	11	41,50	0,26	8,00	1388,00	989,95	946,71
	12	41,50	0,94	8,00	809,29	589,34	559,94
	13	41,50	0,60	4,64	793,00	592,03	567,52
	14	41,50	0,60	11,36	1242,20	854,04	800,15
	15	41,50	0,60	8,00	1023,27	720,22	679,05
R2	1	35,0	0,40	4,0	662,36	519,80	504,05
	2	35,0	0,40	6,0	815,08	603,33	576,13
	3	35,0	0,60	4,0	592,65	473,56	459,81
	4	35,0	0,60	6,0	666,06	512,63	493,03
	5	55,0	0,40	4,0	870,48	646,45	621,71
	6	55,0	0,40	6,0	1110,47	777,72	734,97
	7	55,0	0,60	4,0	760,94	573,80	552,19
	8	55,0	0,60	6,0	938,14	667,86	632,05
	9	28,2	0,50	5,0	751,43	565,79	543,00
	10	61,8	0,50	5,0	1292,53	885,28	835,29
	11	45,0	0,33	5,0	961,81	695,68	663,58
	12	45,0	0,67	5,0	711,20	539,12	517,90
	13	45,0	0,50	3,3	581,90	480,23	471,79

	14	45,0	0,50	6,7	979,58	693,25	654,27
	15	45,0	0,50	5,0	832,63	611,25	582,83
R3	1	35,0	0,20	3,0	942,90	784,28	685,76
	2	35,0	0,20	5,0	1202,53	953,66	830,24
	3	35,0	0,40	3,0	652,62	565,13	511,88
	4	35,0	0,40	5,0	858,41	689,41	607,57
	5	45,0	0,20	3,0	1127,12	923,18	796,51
	6	45,0	0,20	5,0	1460,92	1140,95	982,27
	7	45,0	0,40	3,0	753,90	641,41	572,94
	8	45,0	0,40	5,0	1018,49	801,19	695,98
	9	31,6	0,30	4,0	829,80	680,22	602,94
	10	48,4	0,30	4,0	1112,87	883,65	765,23
	11	40,0	0,13	4,0	1476,73	1190,54	1022,12
	12	40,0	0,47	4,0	831,83	671,62	591,63
	13	40,0	0,30	2,3	645,21	584,04	528,24
	14	40,0	0,30	5,7	1195,73	926,17	805,49
	15	40,0	0,30	4,0	970,11	781,07	683,45
R4	1	35,0	0,30	3,0	779,03	679,17	569,19
	2	35,0	0,30	5,0	1013,73	834,10	690,60
	3	35,0	0,40	3,0	671,74	596,20	510,44
	4	35,0	0,40	5,0	880,34	731,72	610,64
	5	45,0	0,30	3,0	916,43	788,04	646,63
	6	45,0	0,30	5,0	1218,18	987,23	802,73
	7	45,0	0,40	3,0	778,48	681,35	571,09
	8	45,0	0,40	5,0	1046,68	855,59	689,48
	9	31,6	0,35	4,0	787,06	670,69	564,64
	10	48,4	0,35	4,0	1047,38	869,05	707,08
	11	40,0	0,27	4,0	1051,65	874,03	714,65
	12	40,0	0,43	4,0	912,13	756,62	625,58
	13	40,0	0,35	2,3	611,64	569,23	494,24
	14	40,0	0,35	5,7	1126,35	909,16	748,18
	15	40,0	0,35	4,0	941,95	788,67	648,85
R5	1	35,00	0,35	3,00	685,19	540,04	519,45
	2	35,00	0,35	5,00	891,80	651,56	621,45
	3	35,00	0,40	3,00	641,82	514,05	495,92
	4	35,00	0,40	5,00	837,17	617,15	588,98
	5	40,00	0,35	3,00	740,49	574,59	551,06
	6	40,00	0,35	5,00	868,43	642,52	611,94

	7	40,00	0,40	3,00	690,92	544,89	524,17
	8	40,00	0,40	5,00	811,05	608,02	579,89
	9	33,30	0,38	4,00	742,84	566,74	542,53
	10	41,70	0,38	4,00	855,01	634,50	604,18
	11	37,50	0,33	4,00	863,46	638,64	609,33
	12	37,50	0,42	4,00	837,51	618,05	587,94
	13	37,50	0,38	2,32	544,62	457,92	446,31
	14	37,50	0,38	5,68	981,14	701,51	668,17
	15	37,50	0,38	4,00	804,71	599,50	571,28

10.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

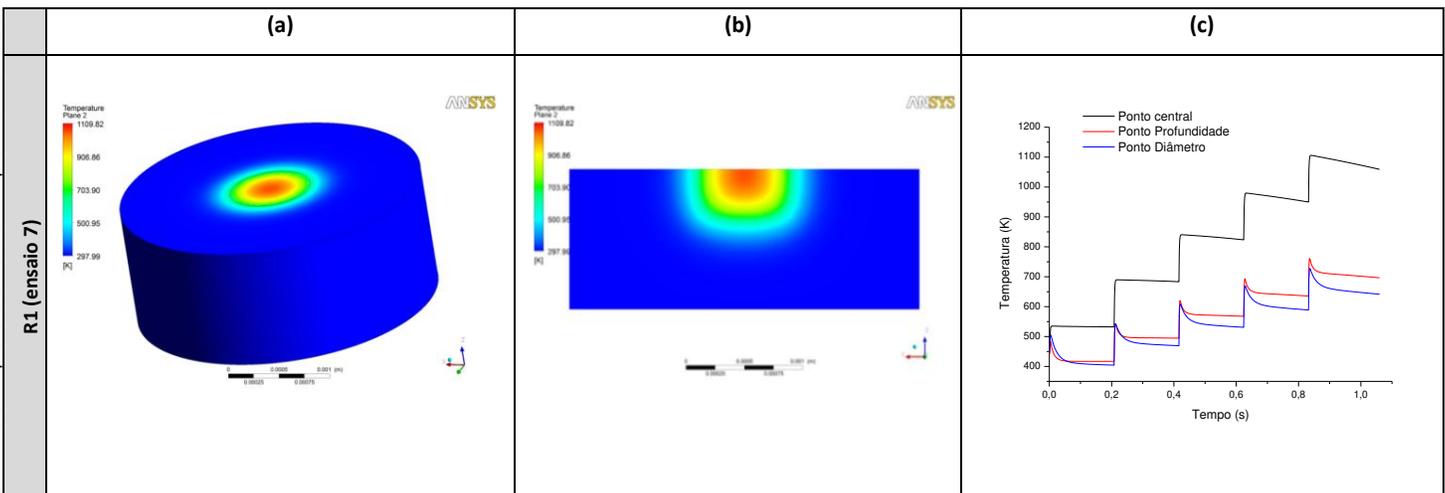
10.3.1 DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA

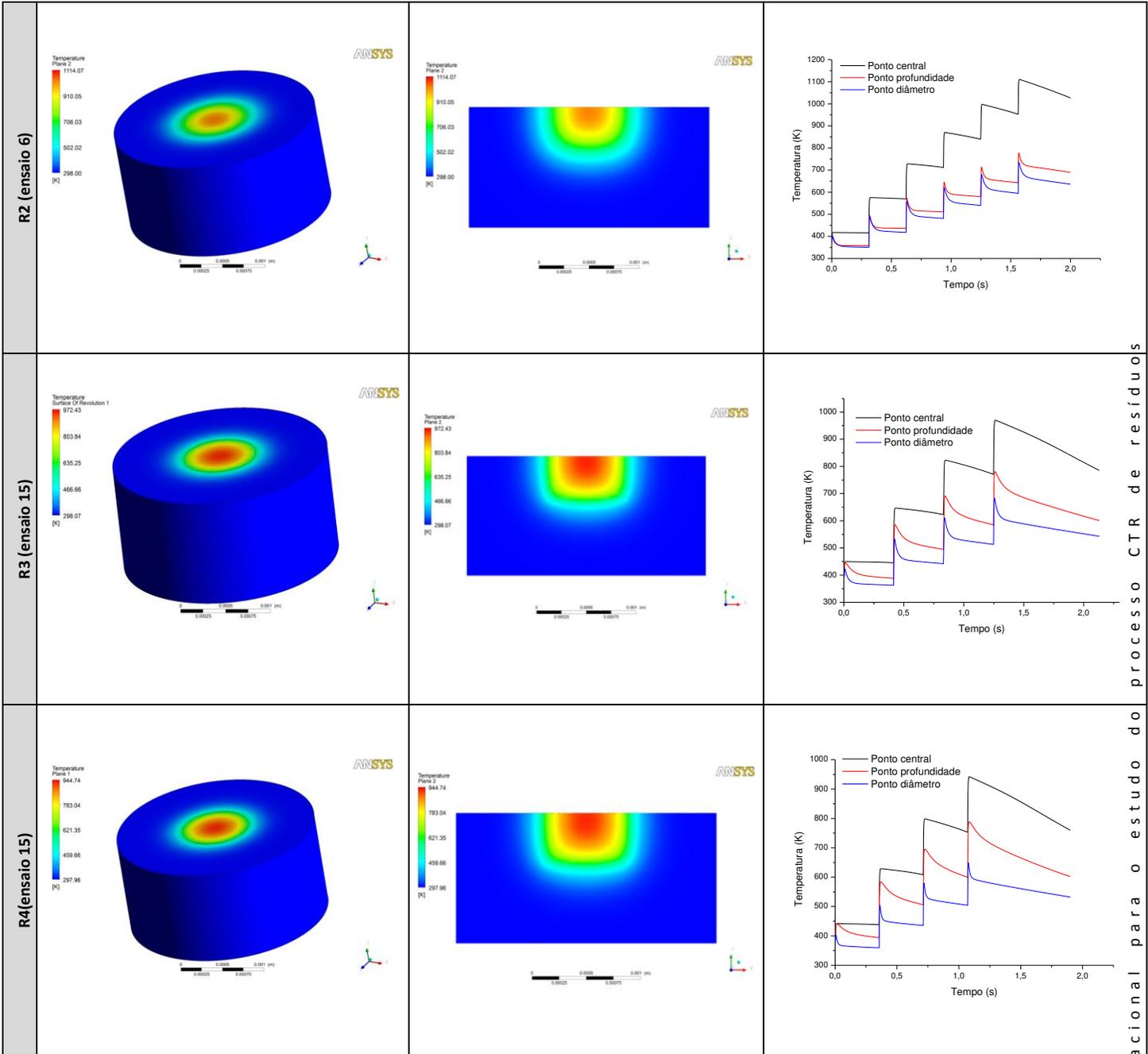
A distribuição de temperatura obtida a partir da simulação é apresentada a seguir. Planejamentos prévios (4 planejamentos) foram feitos para se obter as melhores condições do laser para manter a amostra na temperatura de craqueamento. O objetivo nesta parte do trabalho é estudar o comportamento térmico dentro do resíduo, como é distribuída a temperatura na superfície e no interior da amostra e prever quais são as melhores condições operacionais do laser, com a finalidade de evitar ou minimizar reações indesejadas pelas elevadas temperaturas dentro do material.

O tempo computacional empregado para cada ensaio foi de 2 horas, aproximadamente. A Figura 10.3 apresenta a melhor distribuição de temperatura obtida na simulação e sua escolha baseou-se na comparação direta com a temperatura de craqueamento, a qual foi determinada experimentalmente (ver Capítulo 6). Temperaturas elevadas são mostradas na região central, na qual o laser está irradiando. No entanto, uma distribuição da temperatura é identificada na direção x e y, assim como em z. O comportamento esperado pela distribuição espacial da energia do feixe laser, gerada ao longo da cavidade ressonante, e denominada Modo Transversal Eletromagnético ($TEM_{0,0}$), é uma distribuição temporal e espacial da forma

Gaussiana (Ver Figura 10.3.a,b). Diferenças de temperatura de aproximadamente 180 K entre o ponto 1 e 2 (ponto profundidade de absorção ótica e a superfície) foram registradas.

A Figura 10.3c permite ver a variação da temperatura com o tempo para os três pontos de análise. No gráfico é possível observar que gradientes de temperatura de quase 300 K entre o ponto do diâmetro e o ponto central são obtidos; porém, como critério de escolha da melhor distribuição de temperatura, a temperatura T_3 (temperatura no diâmetro) tem que ser o ponto mínimo equivalente à temperatura de craqueamento. Assim, uma faixa de temperaturas maior que a T_{crack} dentro do material irradiado será obtida. A curva apresenta certos pontos de resfriamento (aproximadamente de 25 K), atribuído à não geração de calor interno ($H_{gen}=0$, pulso desligado, feixe laser em outro ponto sobre a superfície da amostra), mas após mseg esta variação não é muito significativa, devido ao fato de os resíduos de petróleo apresentarem baixos valores de condutividade térmica a elevadas temperaturas. Este resultado mostra o potencial da técnica de craqueamento térmico via laser de CO₂ como uma técnica rápida para se chegar à temperatura de craqueamento desejada.





Abordagem computacional para o estudo do processo CTR de resíduos pesados de petróleo

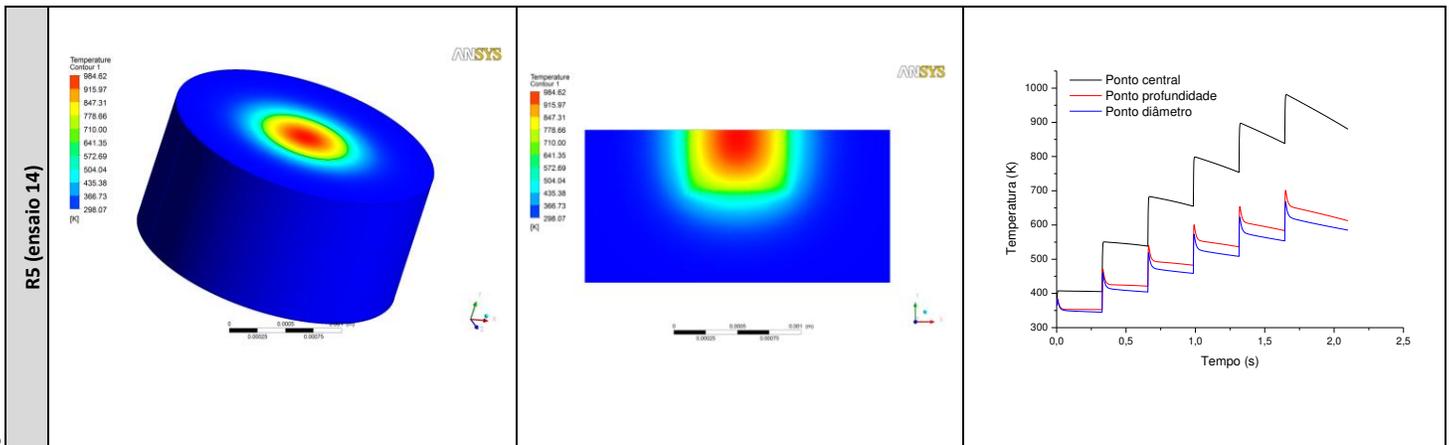


Figura 10.3 (a) Distribuição de temperatura sobre a superfície do resíduo de vácuo R. (b) Distribuição de temperatura dentro da amostra, corte transversal eixo z. (c) Curva de temperatura para cada ponto de análise vs. Tempo.

10.3.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados da análise estatística reportaram que as melhores faixas de operação para os parâmetros do laser foram 30-50 W, 0,4-0,8 m/s e 4-8 para a potência, velocidade de varredura e varreduras, respectivamente.

Os resultados dos efeitos principais e de todas as suas interações para o estudo envolvendo as respostas temperatura no ponto central, ponto profundidade de penetração do laser e ponto do diâmetro são apresentados na Tabela 10.6. O intervalo de confiança foi definido como $\pm 90\%$. O efeito em questão é significativo quando os limites do intervalo de confiança apresentam sinais iguais. No entanto, quando ambos os intervalos de confiança apresentam sinais opostos, há probabilidade de que o verdadeiro valor de efeito seja zero, e com isso pode-se dizer que não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo. Neste caso o fator não é necessariamente significativo. Contudo, o gráfico de pareto serve também como medida de observação para determinar se algum efeito também pode ou não ser significativo; a escolha depende se o efeito encontra-se perto do limite de confiança (p-

valor – Figura 10.4), mas certos efeitos além de ter sinais opostos nos intervalos de confiança foram considerados significativos. Porém, alguns fatores tais como a número de varreduras quadrática ($X_3(Q)$) para a resposta T_1 , potência quadrática ($X_1(Q)$) para a T_2 e número de varreduras quadrática ($X_3(Q)$) no caso do resíduo de vácuo R1 foram considerados significativos ainda que tendo sinais opostos no limite de confiança ou pertos do limite de confiança p-valor do Pareto. No caso dos outros resíduos podem ser observados os efeitos considerados significativos (pelo gráfico de pareto, p-valor) na Tabela 10.6 representados pela cor vermelha. Nota-se, nesse mesmo resíduo que a resposta temperatura no ponto central (T_1) e a temperatura no ponto do diâmetro (T_3) o efeito da potência quadrática ($X_1(Q)$) não foi significativo.

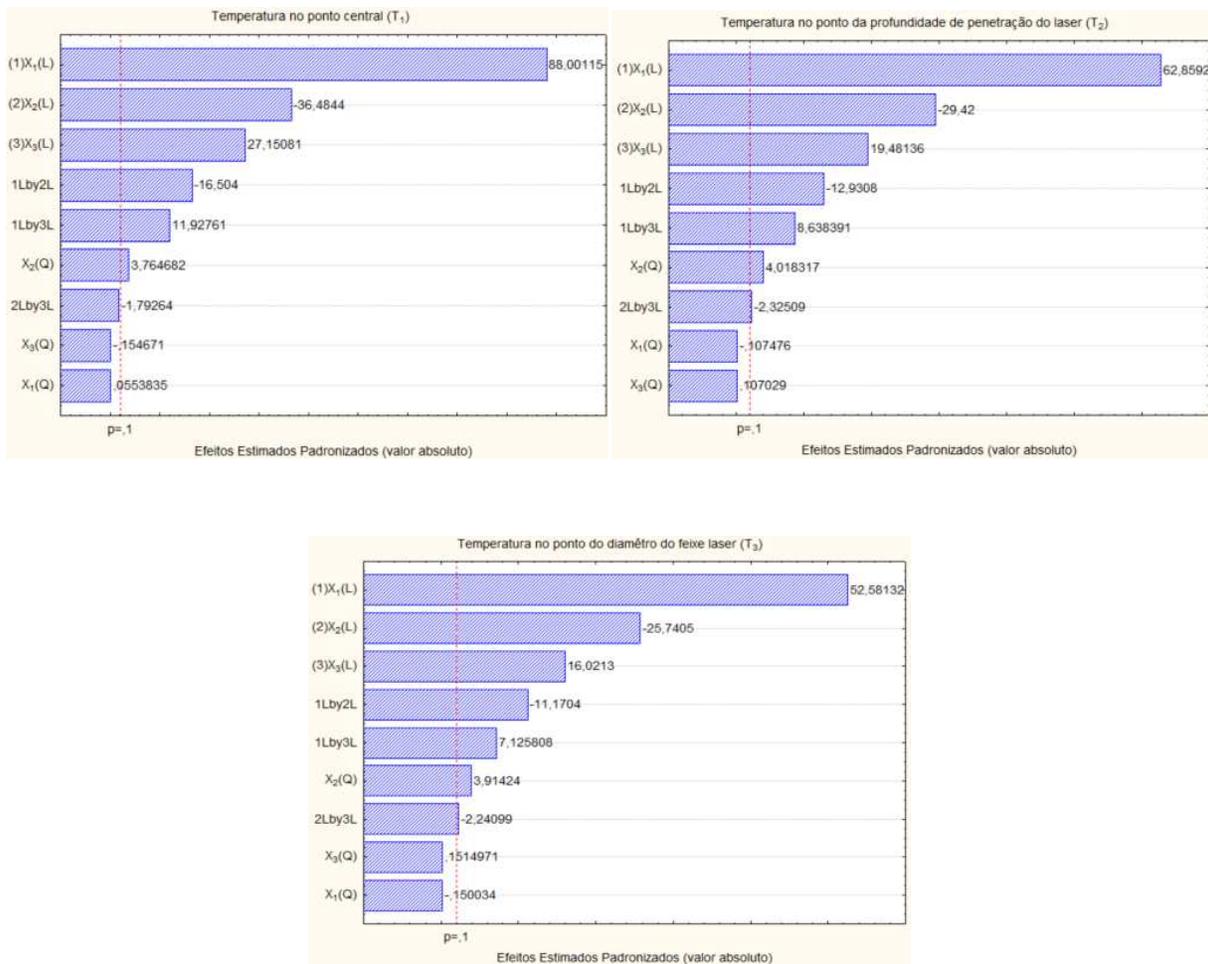


Figura 10.4 Diagrama de pareto do planejamento experimental para as respostas T_1 , T_2 e T_3 do resíduo R1.

Tabela 10.6 Tabela dos efeitos nas respostas de T_1 , T_2 e T_3

		Efeito	Erro padrão	t(5)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%	
R1	T₁(K)	Média	1022,635	17,88185	57,1885	0,000000	986,603	1058,668
		(1)X₁(L)	856,638	9,73440	88,0012	0,000000	837,023	876,253
		X₁(Q)	0,810	14,62194	0,0554	0,957978	-28,654	30,274
		(2)X₂(L)	-355,154	9,73440	-36,4844	0,000000	-374,769	-335,539
		X₂(Q)	55,047	14,62194	3,7647	0,013094	25,583	84,511
		(3)X₃(L)	264,297	9,73440	27,1508	0,000001	244,681	283,912
		X₃(Q)	-2,262	14,62194	-0,1547	0,883130	-31,726	27,202
		1L - 2L	-209,908	12,71860	-16,5040	0,000015	-235,536	-184,279
		1L - 3L	151,703	12,71860	11,9276	0,000073	126,074	177,331
	2L - 3L	-22,800	12,71860	-1,7926	0,133012	-48,428	2,829	
	T₂(K)	Média	720,471	14,72776	48,9193	0,000000	690,794	750,148
		(1)X₁(L)	503,968	8,01740	62,8593	0,000000	487,812	520,123
		X₁(Q)	-1,294	12,04285	-0,1075	0,918591	-25,561	22,973
		(2)X₂(L)	-235,872	8,01740	-29,4200	0,000001	-252,028	-219,717
		X₂(Q)	48,392	12,04285	4,0183	0,010138	24,125	72,659
		(3)X₃(L)	156,190	8,01740	19,4814	0,000007	140,034	172,345
		X₃(Q)	1,289	12,04285	0,1070	0,918928	-22,978	25,556
		1L - 2L	-135,454	10,47523	-12,9308	0,000049	-156,562	-114,345
		1L - 3L	90,489	10,47523	8,6384	0,000343	69,381	111,597
	2L - 3L	-24,356	10,47523	-2,3251	0,067623	-45,464	-3,248	
	T₃(K)	Média	679,556	15,97009	42,5518	0,000000	647,375	711,736
		(1)X₁(L)	457,125	8,69369	52,5813	0,000000	439,607	474,644
		X₁(Q)	-1,959	13,05870	-0,1500	0,886602	-28,273	24,355
		(2)X₂(L)	-223,779	8,69369	-25,7405	0,000002	-241,298	-206,261
X₂(Q)		51,115	13,05870	3,9142	0,011247	24,801	77,429	
(3)X₃(L)		139,284	8,69369	16,0213	0,000017	121,766	156,802	
X₃(Q)		1,978	13,05870	0,1515	0,885506	-24,336	28,292	
1L - 2L		-126,882	11,35885	-11,1704	0,000100	-149,771	-103,994	
1L - 3L		80,941	11,35885	7,1258	0,000844	58,052	103,830	
2L - 3L	-25,455	11,35885	-2,2410	0,075121	-48,344	-2,566		
R2	T₁(K)	Média	848,085	79,37595	10,68441	0,000124	688,139	1008,032
		(1)X₁(L)	271,496	43,21013	6,28316	0,001500	184,426	358,567
		X₁(Q)	91,106	64,90551	1,40367	0,219374	-39,682	221,894
		(2)X₂(L)	-135,035	43,21013	-3,12508	0,026102	-222,106	-47,965
		X₂(Q)	-40,043	64,90551	-0,61694	0,564279	-170,831	90,745
		(3)X₃(L)	192,159	43,21013	4,44708	0,006720	105,089	279,230

R3		X₃(Q)	-79,475	64,90551	-1,22447	0,275314	-210,263	51,313
		1L - 2L	-15,787	56,45675	-0,27963	0,790962	-129,550	97,976
		1L - 3L	47,765	56,45675	0,84605	0,436132	-65,998	161,528
		2L - 3L	-35,528	56,45675	-0,62929	0,556787	-149,291	78,235
	T₂(K)	Média	620,5081	46,55901	13,32735	0,000043	526,689	714,3267
		(1)X₁(L)	160,1881	25,34547	6,32018	0,001461	109,116	211,2604
		X₁(Q)	55,1802	38,07118	1,44940	0,206908	-21,535	131,8955
		(2)X₂(L)	-85,3430	25,34547	-3,36719	0,019951	-136,415	-34,2707
		X₂(Q)	-21,2812	38,07118	-0,55899	0,600281	-97,997	55,4340
		(3)X₃(L)	103,4188	25,34547	4,08037	0,009536	52,346	154,4911
		X₃(Q)	-42,9583	38,07118	-1,12837	0,310378	-119,674	33,7570
		1L - 2L	-11,3947	33,11545	-0,34409	0,744778	-78,124	55,3346
		1L - 3L	25,6822	33,11545	0,77553	0,473090	-41,047	92,4114
		2L - 3L	-20,4214	33,11545	-0,61667	0,564443	-87,151	46,3078
	T₃(K)	Média	591,3620	42,50583	13,91249	0,000034	505,711	677,0133
		(1)X₁(L)	146,3691	23,13903	6,32564	0,001455	99,743	192,9954
		X₁(Q)	51,5620	34,75691	1,48350	0,198054	-18,475	121,5989
		(2)X₂(L)	-79,7806	23,13903	-3,44788	0,018279	-126,407	-33,1543
		X₂(Q)	-18,0227	34,75691	-0,51854	0,626208	-88,060	52,0142
		(3)X₃(L)	88,6480	23,13903	3,83110	0,012234	42,022	135,2743
		X₃(Q)	-37,6140	34,75691	-1,08220	0,328571	-107,651	32,4229
		1L - 2L	-11,2762	30,23259	-0,37298	0,724453	-72,196	49,6440
		1L - 3L	21,9563	30,23259	0,72625	0,500247	-38,964	82,8765
		2L - 3L	-18,0652	30,23259	-0,59754	0,576178	-78,985	42,8550
	T₁(K)	Média	973,178	29,40330	33,0976	0,000000	913,929	1032,427
		(1)X₁(L)	172,812	16,00637	10,7965	0,000118	140,559	205,066
		X₁(Q)	-7,627	24,04301	-0,3172	0,763903	-56,074	40,821
		(2)X₂(L)	-371,187	16,00637	-23,1900	0,000003	-403,441	-338,934
X₂(Q)		121,736	24,04301	5,0633	0,003889	73,288	170,184	
(3)X₃(L)		291,380	16,00637	18,2040	0,000009	259,126	323,633	
X₃(Q)		-43,593	24,04301	-1,8131	0,129551	-92,041	4,855	
1L - 2L		-45,314	20,91333	-2,1667	0,082481	-87,455	-3,173	
1L - 3L		33,244	20,91333	1,5896	0,172796	-8,898	75,385	
2L - 3L		-30,763	20,91333	-1,4710	0,201268	-72,904	11,379	
T₂(K)	Média	783,532	22,25696	35,2039	0,000000	738,683	828,381	
	(1)X₁(L)	125,414	12,11609	10,3510	0,000145	100,999	149,828	
	X₁(Q)	-6,204	18,19946	-0,3409	0,747052	-42,877	30,469	
	(2)X₂(L)	-289,618	12,11609	-23,9036	0,000002	-314,032	-265,203	

R4	T₃(K)	X₂(Q)	99,260	18,19946	5,4540	0,002817	62,587	135,933
		(3)X₃(L)	182,562	12,11609	15,0678	0,000023	158,148	206,977
		X₃(Q)	-25,174	18,19946	-1,3832	0,225172	-61,847	11,499
		1L - 2L	-34,529	15,83043	-2,1812	0,080992	-66,428	-2,630
		1L - 3L	20,975	15,83043	1,3250	0,242491	-10,924	52,874
		2L - 3L	-25,776	15,83043	-1,6283	0,164396	-57,675	6,123
		Média	685,574	18,82372	36,4208	0,000000	647,643	723,505
	T₃(K)	(1)X₁(L)	100,341	10,24713	9,7922	0,000189	79,693	120,990
		X₁(Q)	-5,424	15,39211	-0,3524	0,738924	-36,440	25,592
		(2)X₂(L)	-238,768	10,24713	-23,3010	0,000003	-259,417	-218,120
		X₂(Q)	81,404	15,39211	5,2887	0,003222	50,388	112,419
		(3)X₃(L)	148,681	10,24713	14,5095	0,000028	128,032	169,329
		X₃(Q)	-17,599	15,39211	-1,1434	0,304660	-48,615	13,417
		1L - 2L	-28,325	13,38852	-2,1156	0,087991	-55,304	-1,347
	T₁(K)	1L - 3L	17,156	13,38852	1,2814	0,256266	-9,823	44,134
		2L - 3L	-27,879	13,38852	-2,0823	0,091796	-54,857	-0,900
		Média	943,569	31,45346	29,99888	0,000001	880,188	1006,949
		(1)X₁(L)	154,169	17,12242	9,00392	0,000282	119,666	188,671
		X₁(Q)	-21,974	25,71942	-0,85437	0,431921	-73,800	29,852
		(2)X₂(L)	-114,927	17,12242	-6,71206	0,001112	-149,429	-80,424
		X₂(Q)	23,753	25,71942	0,92354	0,398106	-28,073	75,579
	T₂(K)	(3)X₃(L)	275,156	17,12242	16,06993	0,000017	240,654	309,659
		X₃(Q)	-56,075	25,71942	-2,18026	0,081086	-107,901	-4,249
		1L - 2L	-17,191	22,37151	-0,76845	0,476927	-62,271	27,888
		1L - 3L	31,664	22,37151	1,41538	0,216116	-13,416	76,744
		2L - 3L	-14,915	22,37151	-0,66671	0,534483	-59,995	30,164
		Média	789,5857	21,03857	37,53039	0,000000	747,192	831,9794
		(1)X₁(L)	117,8345	11,45283	10,28868	0,000149	94,757	140,9125
T₃(K)	X₁(Q)	-15,8294	17,20319	-0,92014	0,399716	-50,495	18,8359	
	(2)X₂(L)	-90,9653	11,45283	-7,94260	0,000510	-114,043	-67,8872	
	X₂(Q)	16,3100	17,20319	0,94808	0,386624	-18,355	50,9753	
	(3)X₃(L)	180,9464	11,45283	15,79928	0,000018	157,868	204,0244	
	X₃(Q)	-37,5217	17,20319	-2,18109	0,081001	-72,187	-2,8565	
	1L - 2L	-13,2403	14,96384	-0,88482	0,416768	-43,393	16,9125	
	1L - 3L	20,7464	14,96384	1,38644	0,224253	-9,406	50,8993	
T₃(K)	2L - 3L	-11,0906	14,96384	-0,74116	0,491915	-41,244	19,0622	
	Média	649,9320	16,84157	38,59094	0,000000	615,9955	683,8686	
	(1)X₁(L)	83,2731	9,16810	9,08292	0,000271	64,7989	101,7472	
	X₁(Q)	-12,1848	13,77131	-0,88480	0,416779	-39,9347	15,5650	

R5		(2)X ₂ (L)	-69,9004	9,16810	-7,62431	0,000617	-88,3746	-51,4263
		X ₂ (Q)	12,0363	13,77131	0,87402	0,422097	-15,7135	39,7862
		(3)X ₃ (L)	135,1965	9,16810	14,74641	0,000026	116,7224	153,6707
		X ₃ (Q)	-22,5458	13,77131	-1,63716	0,162524	-50,2957	5,2040
		1L - 2L	-12,5198	11,97870	-1,04517	0,343818	-36,6574	11,6179
		1L - 3L	13,2181	11,97870	1,10347	0,320080	-10,9196	37,3557
		2L - 3L	-14,7251	11,97870	-1,22927	0,273660	-38,8627	9,4126
		Média	811,0756	53,86259	15,05824	0,000023	702,540	919,6113
	T₁(K)	(1)X ₁ (L)	35,6679	29,32134	1,21645	0,278100	-23,416	94,7518
		X ₁ (Q)	-21,7191	44,04330	-0,49313	0,642812	-110,469	67,0302
		(2)X ₂ (L)	-36,4054	29,32134	-1,24160	0,269450	-95,489	22,6785
		X ₂ (Q)	14,7432	44,04330	0,33474	0,751405	-74,006	103,4926
		(3)X ₃ (L)	202,7076	29,32134	6,91331	0,000971	143,624	261,7915
		X ₃ (Q)	-47,2052	44,04330	-1,07179	0,332797	-135,955	41,5441
		1L - 2L	-2,2381	38,31018	-0,05842	0,955676	-79,435	74,9587
		1L - 3L	-38,4679	38,31018	-1,00412	0,361413	-115,665	38,7290
	2L - 3L	-4,7644	38,31018	-0,12436	0,905873	-81,961	72,4325	
	T₂(K)	Média	602,6615	30,34270	19,86183	0,000006	541,5195	663,8035
		(1)X ₁ (L)	23,6040	16,51775	1,42901	0,212380	-9,6800	56,8881
		X ₁ (Q)	-7,9645	24,81115	-0,32101	0,761190	-57,9602	42,0312
		(2)X ₂ (L)	-23,3186	16,51775	-1,41173	0,217126	-56,6026	9,9655
		X ₂ (Q)	11,6384	24,81115	0,46908	0,658755	-38,3573	61,6341
		(3)X ₃ (L)	110,6173	16,51775	6,69687	0,001123	77,3332	143,9013
		X ₃ (Q)	-22,7494	24,81115	-0,91690	0,401257	-72,7451	27,2463
1L - 2L		-0,9470	21,58148	-0,04388	0,966697	-44,4348	42,5407	
1L - 3L	-20,8914	21,58148	-0,96802	0,377491	-64,3791	22,5963		
2L - 3L	-3,3044	21,58148	-0,15311	0,884298	-46,7921	40,1834		
T₃(K)	Média	574,1789	27,86536	20,60547	0,000005	518,0288	630,3289	
	(1)X ₁ (L)	21,2261	15,16915	1,39930	0,220602	-9,3404	51,7927	
	X ₁ (Q)	-6,5570	22,78544	-0,28777	0,785067	-52,4708	39,3567	
	(2)X ₂ (L)	-22,0995	15,16915	-1,45687	0,204935	-52,6661	8,4670	
	X ₂ (Q)	11,3195	22,78544	0,49679	0,640409	-34,5943	57,2332	
	(3)X ₃ (L)	100,2843	15,16915	6,61107	0,001191	69,7177	130,8509	
	X ₃ (Q)	-17,9533	22,78544	-0,78793	0,466433	-63,8670	27,9605	
	1L - 2L	-0,7318	19,81945	-0,03693	0,971973	-40,6690	39,2053	
1L - 3L	-19,6172	19,81945	-0,98979	0,367724	-59,5543	20,3200		
2L - 3L	-3,5288	19,81945	-0,17805	0,865675	-43,4659	36,4084		

Alternativamente, é necessário fazer uma análise das variâncias dos resultados para garantir a validade do modelo, ou seja, se o modelo proposto está ajustando aos dados obtidos na simulação. A falta de ajuste (F) foi calculada e se fez o estudo dos resultados pela análise de variância (ANOVA), na qual F é calculada a partir da razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) e comparada com a F tabelada. Para que a equação de regressão seja estatisticamente significativa o $F_{\text{calculado}} \gg F_{\text{Tabelado}}$. De acordo com a Tabela 10.7 (ANOVA), tem-se as correlações MQ_R/MQ_r para cada resposta estudada e sua comparação com o F tabelado para todos os resíduos de vácuo do petróleo ETA. Desta forma foi possível comprovar que os modelos propostos ajustam os dados obtidos na simulação, passando pelo teste F.

Tabela 10.7 Tabela ANOVA para as respostas de temperatura T_1, T_2 e T_3

		Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº Graus de Liberdade	Media quadrática (MQ)	Teste F	
						$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
R1	T ₁ (K)	Regressão	3318737,83	8	414842,23	1537,8	2,98
		Resíduos	1618,62	6	269,77		
		Total	3320356,45	14			
	T ₂ (K)	Regressão	1201437,03	8	150179,63	819,3	2,98
		Resíduos	1099,82	6	183,30		
		Total	1202536,85	14			
	T ₃ (K)	Regressão	1004831,97	8	125604,00	581,4	2,98
		Resíduos	1296,04	6	216,01		
		Total	1006128,02	14			
R2	T ₁ (K)	Regressão	501548,03	5	100309,61	21,55	2,61
		Resíduos	41885,92	9	4653,99		
		Total	543433,95	14			
	T ₂ (K)	Regressão				21,70	2,61
		Resíduos	169589,56	5	33917,91		
		Total	183654,10	14			

R3	T₃(K)	Regressão	138790,73	5	27758,15	21,72	2,61
		Resíduos	11502,78	9	1278,09		
		Total	150293,51	14			
	T₁(K)	Regressão	931968,99	8	116496,12	156,66	2,98
		Resíduos	4461,69	6	743,61		
		Total	936430,68	14			
	T₂(K)	Regressão	495398,20	8	61924,78	144,90	2,98
		Resíduos	2564,26	6	427,38		
		Total	497962,47	14			
	T₃(K)	Regressão	332283,15	8	41535,39	135,66	2,98
		Resíduos	1837,04	6	306,17		
		Total	334120,19	14			
R4	T₁(K)	Regressão	396057,28	5	79211,46	69,73	2,61
		Resíduos	10224,21	9	1136,02		
		Total	406281,49	14			
	T₂(K)	Regressão	194103,24	6	32350,54	80,5	2,67
		Resíduos	3214,95	8	401,87		
		Total	197318,18	14			
	T₃(K)	Regressão	105008,43	6	17501,41	47,92	2,67
		Resíduos	2921,72	8	365,22		
		Total	107930,16	14			
R5	T₁(K)	Regressão	157853,27	5	31570,65	16,31	2,61
		Resíduos	17413,82	9	1934,87		
		Total	175267,10	14			
	T₂(K)	Regressão	48096,04	5	9619,21	15,81	2,61
		Resíduos	5456,08	9	606,23		
		Total	53552,12	14			
	T₃(K)	Regressão	39443,13	5	7888,63	15,42	2,61
		Resíduos	4603,80	9	511,53		
		Total	44046,94	14			

A partir dos efeitos significativos apresentados, pode-se escrever a equação do modelo para cada resposta em função dos fatores estudados com um intervalo de confiança de 90%. As

equações de 10.11-10.25 representam as respostas de T_1 , T_2 e T_3 para todos os resíduos de vácuo do petróleo ETA. Os modelos se encontram em variáveis codificadas.

Modelo Estatístico			
R1	T_1	$T1 = 1023,462 + 428,319 \cdot X_1 - 177,577 \cdot X_2 + 27,272 \cdot X_2^2 + 132,148 \cdot X_3 - 1,383 \cdot X_3^2 - 104,954 \cdot X_2 \cdot X_1 + 75,851 \cdot X_1 \cdot X_3 - 11,4 \cdot X_2^2 \cdot X_3$	10.11
	T_2	$T2 = 721,788 + 251,984 \cdot X_1 - 1,048 \cdot X_1^2 - 117,936 \cdot X_2 + 23,795 \cdot X_3 + 78,095 \cdot X_3^2 - 67,727 \cdot X_1 \cdot X_2 + 45,245 \cdot X_1 \cdot X_3 - 12,178 \cdot X_2^2 \cdot X_3$	10.12
	T_3	$T3 = 677,555 + 228,563 \cdot X_1 - 111,89 \cdot X_2 + 26,166 \cdot X_2^2 + 69,642 \cdot X_3 + 1,598 \cdot X_3^2 - 63,441 \cdot X_1 \cdot X_2 + 40,470 \cdot X_1 \cdot X_3 - 12,728 \cdot X_2^2 \cdot X_3$	10.13
R2	T_1	$T1 = 807,1910 + 135,7482 \cdot X_1 + 58,0002 \cdot X_1^2 - 67,5176 \cdot X_2 + 96,0795 \cdot X_3 - 27,2902 \cdot X_3^2$	10.14
	T_2	$T2 = 598,7744 + 80,0940 \cdot X_1 + 34,2054 \cdot X_1^2 - 42,6715 \cdot X_2 + 51,7094 \cdot X_3 - 14,8639 \cdot X_3^2$	10.15
	T_3	$T3 = 572,9562 + 73,1845 \cdot X_1 + 31,3834 \cdot X_1^2 - 39,8903 \cdot X_2 + 44,3240 \cdot X_3 - 13,2047 \cdot X_3^2$	10.16
R3	T_1	$T1 = 935,390 + 86,406 \cdot X_1 - 185,594 \cdot X_2 + 63,239 \cdot X_2^2 + 145,690 \cdot X_3 - 19,426 \cdot X_3^2 - 22,657 \cdot X_1 \cdot X_2 + 16,622 \cdot X_1 \cdot X_3 - 15,381 \cdot X_2 \cdot X_3$	10.17
	T_2	$T2 = 777,196 + 62,707 \cdot X_1 - 144,809 \cdot X_2 + 51,558 \cdot X_2^2 + 91,281 \cdot X_3 - 10,659 \cdot X_3^2 - 17,265 \cdot X_1 \cdot X_2 + 10,488 \cdot X_1 \cdot X_3 - 12,888 \cdot X_2 \cdot X_3$	10.18
	T_3	$T3 = 680,035 + 50,171 \cdot X_1 - 119,384 \cdot X_2 + 42,388 \cdot X_2^2 + 74,340 \cdot X_3 - 7,113 \cdot X_3^2 - 14,163 \cdot X_1 \cdot X_2 + 8,578 \cdot X_1 \cdot X_3 - 13,939 \cdot X_2 \cdot X_3$	10.19
R4	T_1	$T1 = 921,1276 + 77,0844 \cdot X_1 - 57,4633 \cdot X_2 + 18,707 \cdot X_2^2 + 137,578 \cdot X_3 - 21,207 \cdot X_3^2 + 15,832 \cdot X_1 \cdot X_3$	10.20
	T_2	$T2 = 773,4198 + 58,9173 \cdot X_1 - 45,4826 \cdot X_2 + 13,0755 \cdot X_2^2 + 90,4732 \cdot X_3 - 13,8403 \cdot X_3^2 + 10,3732 \cdot X_1 \cdot X_3$	10.21
	T_3	$T3 = 649,8385 + 41,6365 \cdot X_1 - 34,9502 \cdot X_2 + 67,5983 \cdot X_3 - 11,2445 \cdot X_3^2 + 6,6090 \cdot X_1 \cdot X_3 - 7,3625 \cdot X_2 \cdot X_3$	10.22
R5	T_1	$T1 = 806,6825 + 17,834 \cdot X_1 - 18,2027 \cdot X_2 + 101,3538 \cdot X_3 - 22,2655 \cdot X_3^2 - 19,2339 \cdot X_1 \cdot X_3$	10.23
	T_2	$T2 = 604,9751 + 11,802 \cdot X_1 - 11,6593 \cdot X_2 + 55,3086 \cdot X_3 - 12,0789 \cdot X_3^2 - 10,4457 \cdot X_1 \cdot X_3$	10.24
	T_3	$T3 = 577,1780 + 10,6131 \cdot X_1 - 11,0498 \cdot X_2 + 50,1422 \cdot X_3 - 9,8895 \cdot X_3^2 - 9,8086 \cdot X_1 \cdot X_3$	10.25

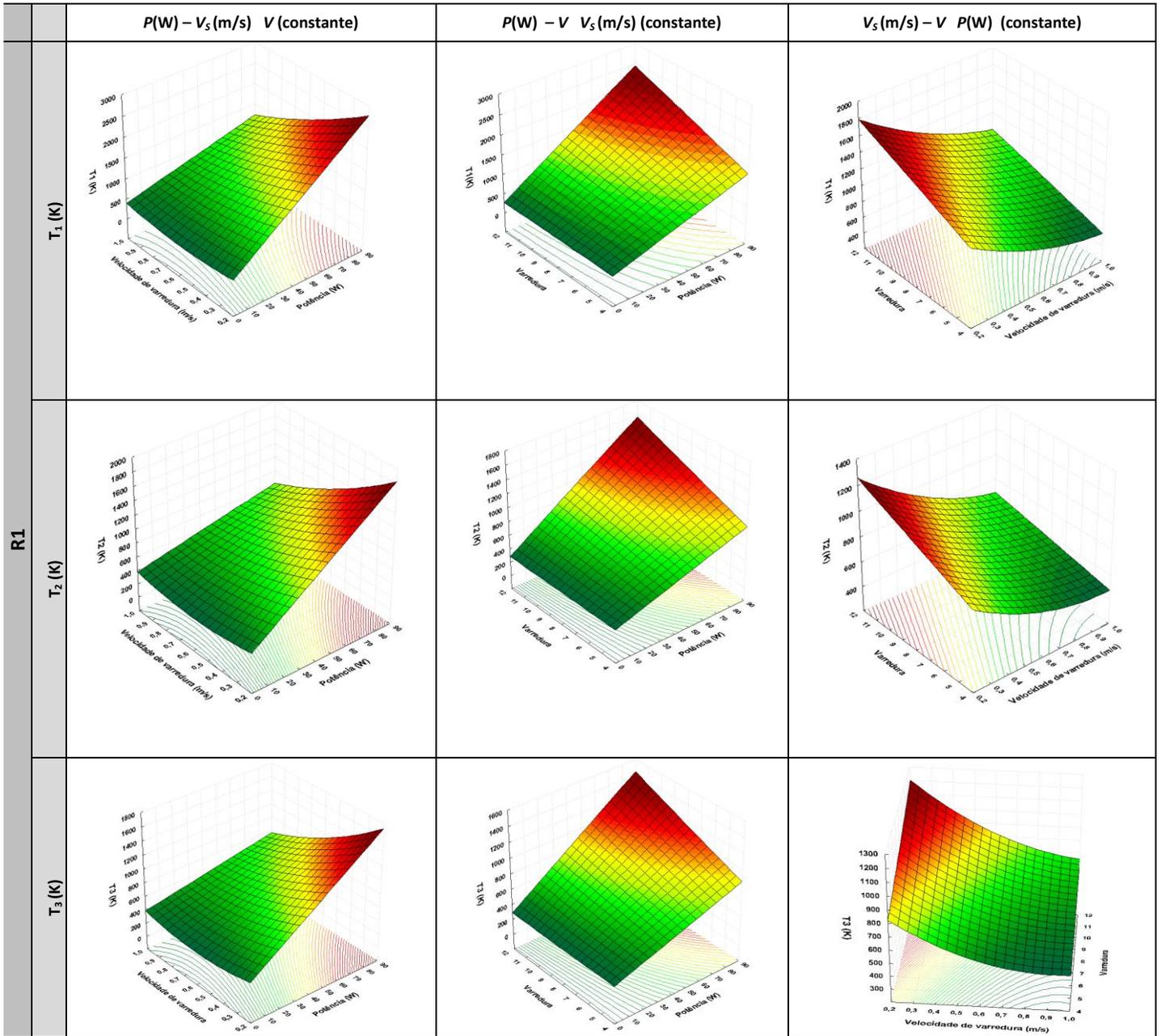
A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. Esta metodologia tem duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes for necessário como o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. Com estes modelos, pode-se traçar superfícies de resposta (Barros et al, 1995).

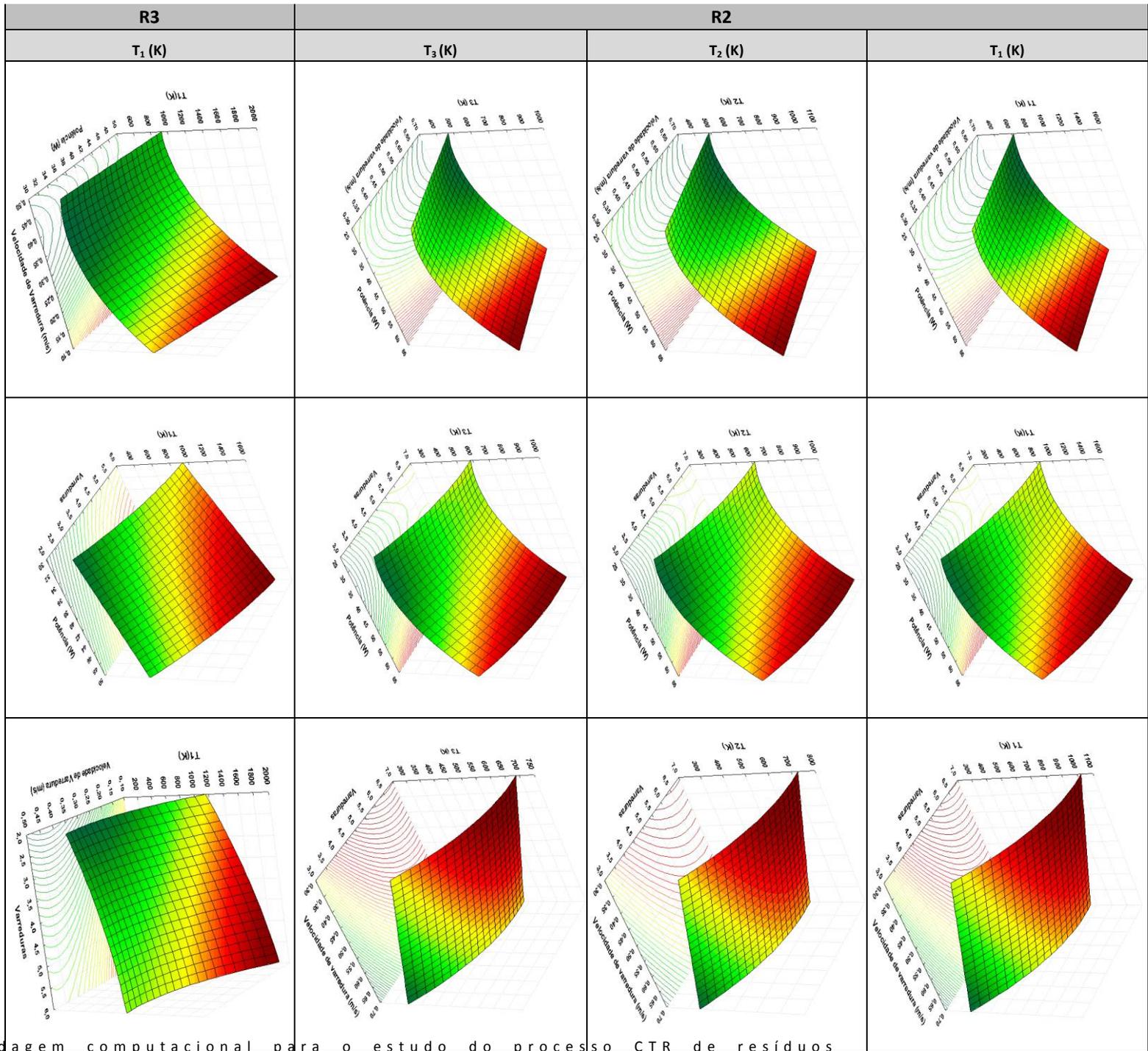
As superfícies de resposta para a temperatura no ponto central, no ponto de profundidade de penetração do laser e no ponto do diâmetro do feixe laser são apresentadas

na Figura 10.5. Com as superfícies de resposta registradas, é possível encontrar as melhores condições de operação do laser, tais como potência, velocidade de varredura e número de varredura para manter as respostas de temperatura próxima à temperatura de craqueamento. Porém, no caso particular do resíduo de vácuo R1, para as respostas da temperatura no ponto central do laser (T_1) e temperatura no ponto de penetração do laser (T_2), pode ser definido um único conjunto de condições pela superposição das curvas de contorno (Figura 10.5) para atingir as duas de forma simultânea. Por conseguinte, chega-se à melhor faixa de operação da potência, velocidade de varredura e número de varreduras de 30-40 W, 0,6-0,7 m/s e 8-9, respectivamente. Já no caso da temperatura no ponto do diâmetro do feixe laser (T_3), ponto mínimo que deve ser considerado para a comparação direta com a temperatura de craqueamento, reporta-se a melhor condição de operação do laser de 40-60 W, 0,3-0,5 m/s e 5-7 para a potência, velocidade de varredura e número de varreduras, respectivamente.

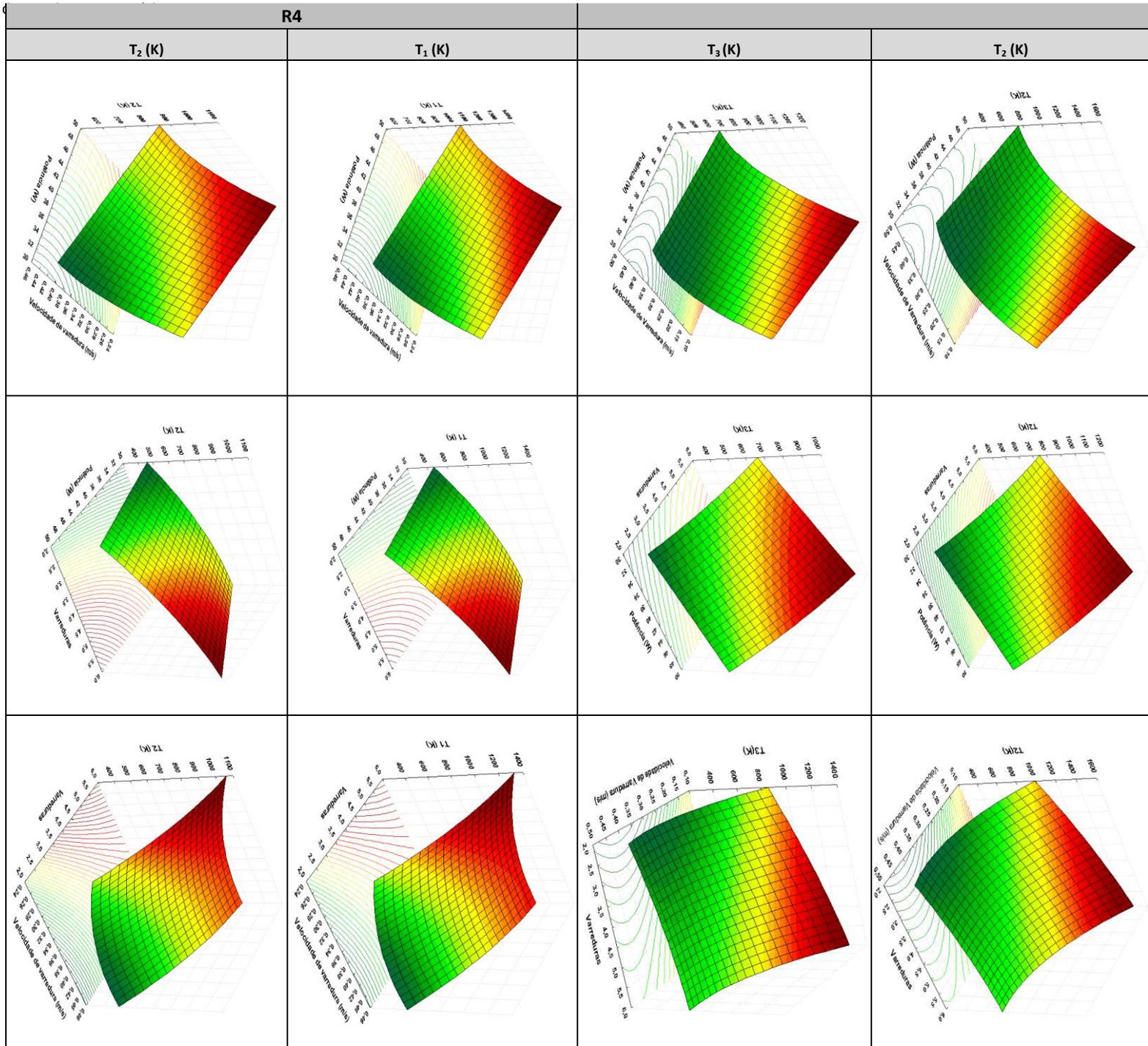
Para se obter temperaturas próximas à temperatura de craqueamento no ponto de penetração do laser e no ponto do diâmetro do feixe laser, é necessário uma concentração de maior energia se for comparada com a temperatura no ponto central, já que esta última é o primeiro ponto de encontro da fonte de geração de calor. Assim, logo depois o fenômeno de transferência de calor dentro do material começa ser distribuído até os outros pontos de estudo. Porém, os resultados obtidos na simulação e analisados estatisticamente apresentam boa concordância em relação às melhores condições de operação do laser, reportando-se maiores valores de potência e tempo de interação do laser/petróleo (velocidade de varredura e varreduras) primeiramente para o ponto no diâmetro, seguido depois do ponto de penetração do laser e finalizando para o ponto central.

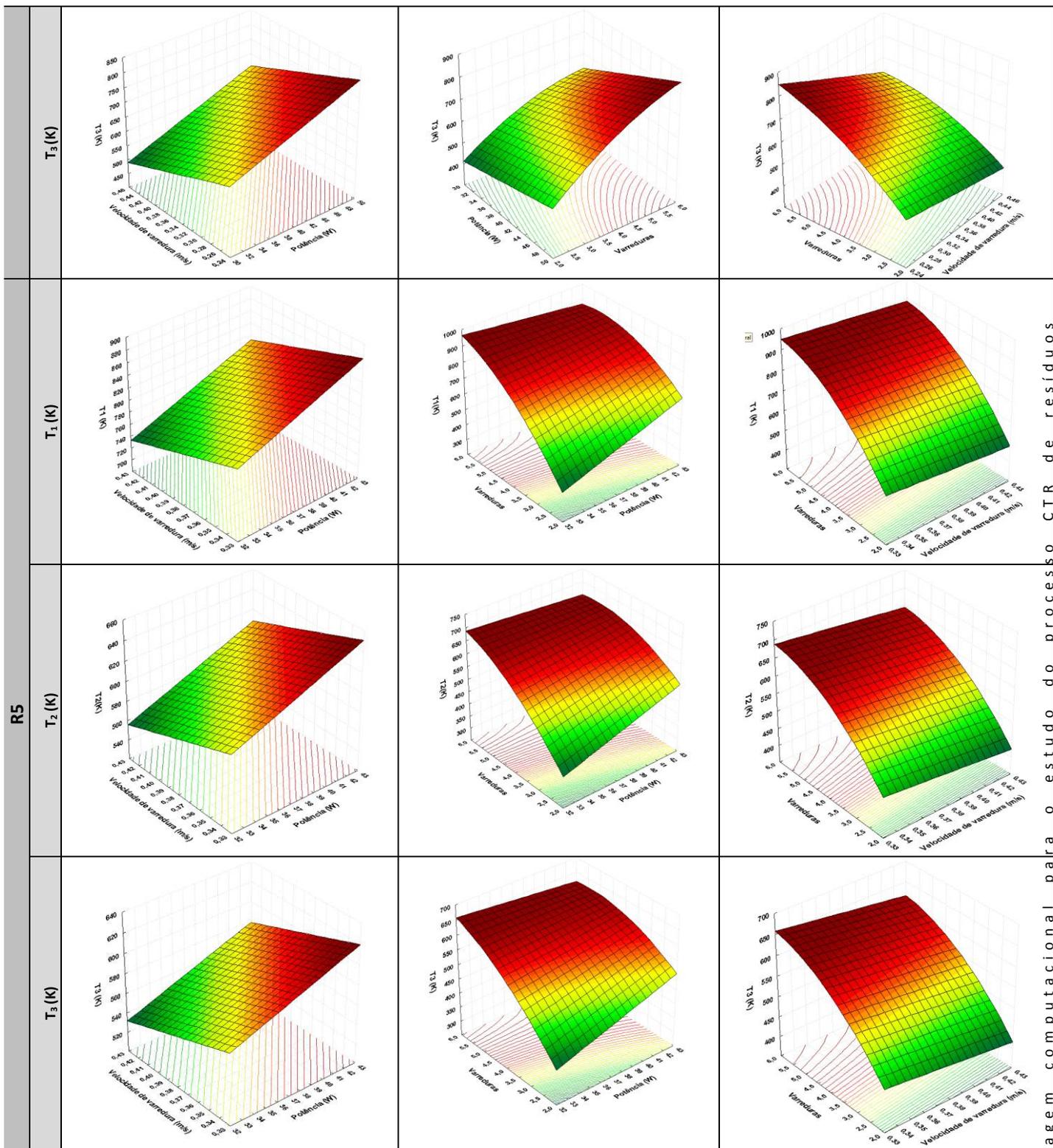
R1





Abordagem computacional para o estudo do processo CTR de resíduos pesados de petróleo





Abordagem computacional para o estudo do processo CTR de resíduos pesados de petróleo

Figura 10.5 Superfícies de resposta do planejamento estrela para as temperaturas de craqueamento

10.4 CONCLUSÃO

As condições de operação mais adequadas (potência, velocidade de varredura e número de varreduras) foram encontradas para o sistema feito como se fosse tipo laser pulsado. A distribuição da temperatura de craqueamento sobre o material foi identificada e os dados foram analisados estatisticamente por delineamento composto central rotacional.

10.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barros, B. N., Scarminio, I. E., Bruns, R. E., *Planejamento experimental e otimização de experimentos*, 3ª ed., Editora UNICAMP, 1995.

Scarparo, M., Kiel, A., Zhiyao, A., Ferrari, C., Chen, Q., & Miller, A. Study of resin based materials using CO₂ laser stereolithography. *Polymer*, 2175-2181,1997.

Li, Huawei., Fan, Yiqiang., Kodzius, Rimantas., Foulds, Ian G. Fabrication of polystyrene microfluidic devices using a pulsed CO₂ laser system. *Myrosyst Technol*, 18, 373-379, 2012.

Zaykina, R., Zaykin, Y., Mamonova, T., & Nadirov, N. Radiation thermal processing of high viscous oil from Karazhanbas field. *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 211-221, 2001.

Zaykin, Y., Zaykina, R., Mirkin, G. On energetics of hydrocarbon chemical reactions by ionizing irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 305-309,2003.

11. CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂

Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos para dois resíduos do petróleo ETA. Num primeiro caso, ensaios foram desenvolvidos para o resíduo atmosférico R em três diferentes condições de irradiação. Em seguida, apresenta-se um planejamento experimental completo para o resíduo de vácuo R1. O resíduo atmosférico do petróleo ETA (R) foi testado e colocado na câmara de reação tal como foi descrito no Capítulo 9, posteriormente foi irradiado com o laser de CO₂ a três diferentes condições, as quais são descritas no item 11.1.2. A fração remanescente dentro da câmara foi levada para análise por cromatografia gasosa de alta temperatura HT-SimDis. No entanto, para o resíduo de vácuo R1 as frações gasosas e líquidas foram analisadas por cromatografia gasosa e HT-SimDis, respectivamente.

11.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

11.1.1 PROCEDIMENTO CRAQUEAMENTO A LASER

A Figura 11.1 representa a montagem do sistema de craqueamento a laser para frações pesadas de petróleo. A amostra de petróleo foi colocada em uma placa metálica e em seguida, inserida dentro do reator. Uma vez fechado o reator, uma vazão de aproximadamente 150 mL/min de gás de purga (argônio) foi circulado por 10 min. A válvula que dá saída para o *bag* coletor de gases foi mantida fechada enquanto a purga ia acontecendo, por outro lado uma segunda válvula permitiu a saída do gás de purga. Uma vez purgado o reator, a válvula adicional de saída foi fechada e a válvula do *bag* aberta para, posteriormente, de acordo com a condição de operação do laser (potência, velocidade de varredura e número de varreduras) a amostra de petróleo ser irradiada. A vazão de gás de purga/arraste foi modificada para 50 mL/min, arrastando aos poucos o gás produzido até o *bag* coletor. A proposta inicialmente do

manômetro era na quantificação do gás produzido, mas por se tratar de uma amostra pequena a diferença de pressão não foi significativa. Porém, por um simples cálculo de diferença de massa antes e depois de irradiação a massa de gás produzida foi determinada.

Após a irradiação, os gases da reação coletados dentro do *bag* foram levados para análise cromatográfica gasosa e a fração líquida que ficou dentro do reator foi levada para análise no HT-SimDis GC para identificar e quantificar os possíveis produtos obtidos do craqueamento térmico por irradiação laser.

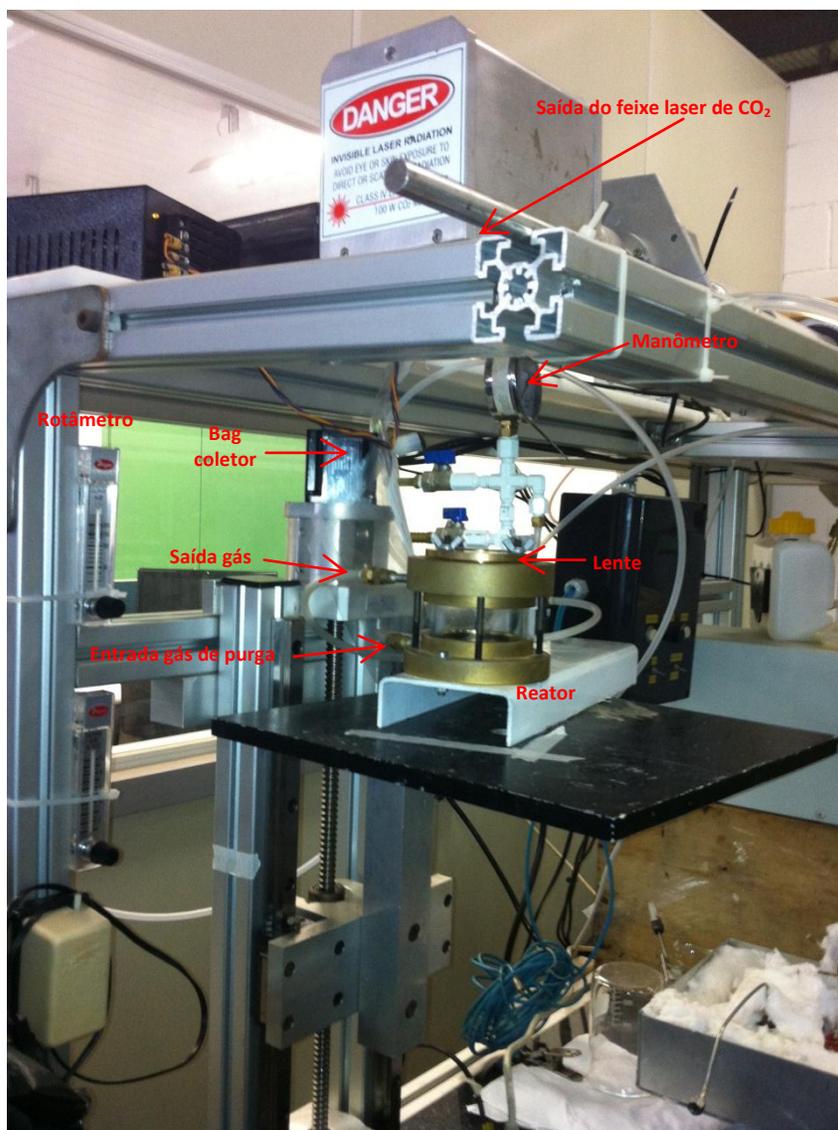


Figura 11.1 Montagem do sistema craqueamento a laser para frações pesadas de petróleo

11.1.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma amostra de aproximadamente 0,3 g foi colocada num cadinho de aço inox. Posteriormente, foi aquecida até uma temperatura de 150 °C na estufa para conseguir misturar e obter uma distribuição uniforme sobre a superfície do cadinho, devido ao fato da alta viscosidade da amostra. Em seguida, o procedimento de craqueamento a laser descrito anteriormente foi executado obtendo para cada ensaio duas amostras, uma fração gasosa e uma líquida. Na Tabela 11.1 apresentam-se as três condições experimentais utilizadas para a irradiação do resíduo atmosférico R. Por se tratar de um resíduo mais leve em comparação ao resíduo obtido por destilação molecular, e segundo o resultado da simulação para as melhores condições de operação para manter a distribuição de temperatura adequada (Capítulo 10), foram realizados estes três testes, mantendo o valor mínimo de números de varredura, os pontos máximos e mínimos de velocidade de varredura e dois valores de potência abaixo do valor mínimo. No caso do resíduo de vácuo R1 as condições de irradiação serão descritas ao longo deste Capítulo.

Tabela 11.1 Condições de irradiação para o resíduo atmosférico de petróleo ETA

Condição	Amostra	Potência (W)	Velocidade de varredura (m/s)	Varreduras*
1	R10-85-4	10	0,8	4
2	R25-45-4	25	0,4	4
3	R25-85-4	25	0,8	4

*Corresponde às vezes que o laser de CO₂ faz uma varredura quadrada de 1,2 cm x 1,2 cm

Fração líquida: Cromatografia gasosa de alta temperatura HT-SimDis

A fração líquida remanescente após a irradiação foi preparada para a análise por cromatografia gasosa de alta temperatura HT-SimDis. As amostras foram preparadas tal como foi descrito no Capítulo 8. As amostras irradiadas dos resíduos R e R1 foram diluídas em CS₂ em aproximadamente 2% m/m e colocadas no cromatógrafo gasoso, dando início ao mesmo método que foi descrito no capítulo 8. Uma sequência de amostras do resíduo R foi preparada

assim: branco de CS₂, amostra de um gásóleo de referência, padrão de hidrocarbonetos (polywax), amostra R10-85-4, branco CS₂, amostra R25-45-4, branco CS₂ e por último a amostra R25-85-4. Uma vez finalizada a sequência as amostras foram processadas pelo software *Ascent Simdis* da *HPCChem*® para obter os dados da destilação simulada. Dados como a distribuição do ponto de ebulição verdadeiro e o teor de abundância dos hidrocarbonetos presentes nas amostras irradiadas foram obtidos. Uma sequência similar foi programada para as amostras irradiadas do resíduo R1.

Fração gasosa: Cromatografia gasosa

Antes de fazer a análise da fração gasosa coletada nas irradiações um método analítico cromatográfico foi desenvolvido. Uma mistura de gases padrões foi injetada com a finalidade de obter o melhor método de separação dos compostos e para construir assim a curva de calibração que permitirá a quantificação das amostras irradiadas.

A análise da fração gasosa foi desenvolvida usando um cromatógrafo gasoso da série 7890A da *Agilent Technologies*® com dois detectores: detector de ionização de chama (FID) e detector de condutividade térmica (TCD). As condições do método para os dois detectores e do injetor são apresentadas na Tabela 11.2.

Tabela 11.2 Condições do injetor e dos detectores do método utilizado na técnica GC

FID	TCD	Injetor
Temperatura: 300 °C	Temperatura: 200 °C	Temperatura: 200°C
Fluxo de H ₂ : 40 mL/min	Fluxo de referência: 25 mL/min	Pressão: 14.807 psi
Fluxo de Ar: 400 mL/min	<i>Make up</i> : 5 mL/min	Fluxo total: 111 mL/min
<i>Make up</i> (N ₂): 20 mL/min		Setup fluxo de purga: 3 mL/min
		<i>Gas Saver</i> : 20 mL/min após 1 min

A programação de temperatura no forno foi inicialmente de 40 °C por 4 min, seguidamente de uma rampa de aquecimento de 80°C/min até 140°C por 3,15 minutos, finalizando com 100°C/min até 80°C por 5 minutos. O tempo final do método foi de 14 minutos.

Foram utilizadas duas colunas de 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e com diferentes espessuras de filme, 20 e 25 μm , respectivamente.

As curvas de calibração foram construídas para cada composto a partir de três gases padrões com diferentes composições. Cada gás padrão contém uma mistura de gases tais como: Dióxido de carbono, Etileno, Etano, Propano, Butano, Hidrogênio, Metano e Monóxido de carbono. No Apêndice A mostram-se as concentrações dos padrões descritos anteriormente.

A Figura 11.2 reporta um cromatograma obtido para um padrão da mistura de gases. Neste cromatograma é possível ver uma boa separação dos compostos, identificando pelo detector FID os gases tais como: CO_2 , etileno, etano, propano, butano, CH_4 e CO . No caso do detector TCD o hidrogênio é separado. As diferentes composições dos gases padrões para construir as curvas de calibração para este método encontram-se no Apêndice A.

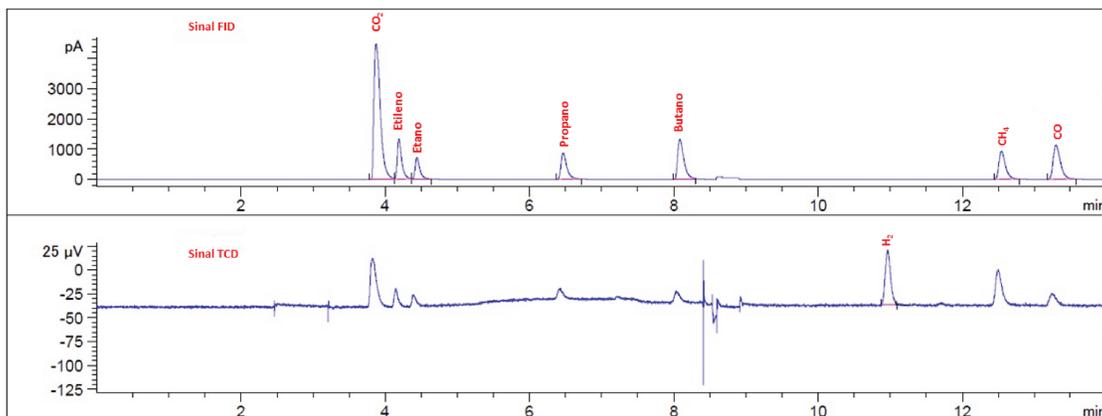


Figura 11.2 Cromatograma do padrão de mistura de gases

11.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.2.1 RESÍDUO ATMOSFÉRICO R

Distribuição do ponto de ebulição verdadeiro

A Tabela 11.3 apresenta os dados de distribuição do ponto de ebulição verdadeiro para o resíduo R e suas frações irradiadas. Os valores são apresentados em porcentagem mássica. Um aumento na potência permite obter maiores valores de temperatura de craqueamento. No entanto um aumento da velocidade de varredura mantendo-se a mesma potência, leva a que dados de menor temperatura sejam alcançados. Este resultado é esperado pelo menor tempo de interação do laser/petróleo. Assim, mostrou-se que a maior quantidade de gás produzida apresentou-se no ensaio com maior tempo de interação laser/petróleo, ou seja, para a menor velocidade de varredura: a segunda condição de irradiação. A análise térmica feita pela técnica DSC (Capítulo 6) mostrou-se como uma ferramenta bastante adequada para obter o valor da temperatura de craqueamento ($T=471\text{ °C}$) da amostra do resíduo R, sendo esta a temperatura base de partida na obtenção da seletividade dos produtos para nosso processo. O objetivo da proposta é de obter um conjunto ótimo de condições de irradiação que permitam dar uma boa seletividade dos produtos com uma variação desta temperatura.

De acordo com os dados obtidos da cromatografia de destilação simulada a alta temperatura, foi possível observar que para as três condições de irradiação da mesma amostra, a fração de gasóleo atmosférico (PIE-340°C) teve uma diminuição notória de aproximadamente 56,1%, 69,5% e 72,7% para os ensaios de irradiação 1, 2 e 3, respectivamente.

A fração de gasóleo leve (ponto de ebulição de 340-450°C) apresentou um ganho significativo em uma média para os três ensaios de irradiação de aproximadamente de 9,4%. Um bom resultado foi obtido na fração do gasóleo pesado de resíduo de vácuo (450-540°C), alcançando uma diminuição para as três condições de irradiação em uma média aproximada de 5,2%, sendo o segundo ensaio a maior contribuição para este resultado.

No entanto, a fração de gasóleo super pesado (540-PFE) teve um aumento de 4,2%, 3,3% e 4,6% para os ensaios de irradiação 1, 2 e 3, respectivamente. Um aumento drástico em valores acima da temperatura de craqueamento para amostras irradiadas por diferentes fontes de irradiação tem demonstrado que reações de síntese são favorecidas levando à formação de coque e, um aumento na fração mais pesada (Zaykina et al., 2001). Segundo o resultado obtido nesta parte do estudo, reações de síntese estão relacionadas ao aumento da fração mais pesada, neste caso da fração de gasóleo super pesado.

Tabela 11.3 Distribuição do ponto de ebulição verdadeiro para o resíduo R antes e depois da irradiação.

Amostra	Gases	Distribuição do ponto de ebulição verdadeiro (%)				Ponto de ebulição	
		PIE-340°C	340-450°C	450-540°C	540°C-PFE	PIE(°C)	PFE(°C)
R	-	9,96	27,03	21,77	41,24	316,20	716,23
Condição 1	1,80	4,37	29,99	20,87	42,97	328,73	715,88
Condição 2	4,79	3,04	29,17	20,39	42,61	331,41	716,30
Condição 3	3,89	2,72	29,55	20,68	43,15	332,32	716,30

Para analisar a efetividade das reações de craqueamento térmico dentro dos resíduos de petróleo irradiados pela fonte laser de CO₂, o termo de conversão é utilizado. A conversão é definida como a percentagem da fração pesada da amostra convertida em produtos leves durante o craqueamento térmico (Bezergianni et al., 2009):

$$conversão(\%) = \frac{Entrada_{T_{crack+}} - Produto_{T_{crack+}}}{Entrada_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.1$$

sendo que $Entrada_{T_{crack+}}$ é a fração mássica pesada (distribuição do ponto de ebulição acima da temperatura de craqueamento) da amostra antes de ser irradiada. $Produto_{T_{crack+}}$ é a fração mássica pesada (distribuição do ponto de ebulição acima da temperatura de craqueamento) da amostra irradiada. Vale a pena observar que é calculada a percentagem desta mesma fração da qual foi convertida em produtos leves.

A avaliação da efetividade do craqueamento térmico na produção de um produto em particular em relação aos outros é feita por meio da seletividade. A seletividade foi definida para os diferentes produtos (dividido por faixas de ponto de ebulição), sendo assim seletividade: a quantidade de um produto formado pela quantidade de produto desejado formado. Para o caso deste estudo, este último faz referência à quantidade da fração pesada acima da temperatura de craqueamento que foi transformada em leves, ou seja, a diferença entre as frações de $Entrada_{T_{crack+}}$ e $Produto_{T_{crack+}}$ (equações 11.2-11.6). Porém, as seletividades para os produtos tais como gases, gásóleo atmosférico, gásóleo leve, gásóleo pesado e gásóleo super pesado estão descritas pelas equações 11.2 até 11.6.,

$$\text{Seletividade Gases}(\%) = \frac{\text{Produto}_{\text{Gases}}}{\text{Entrada}_{T_{crack+}} - \text{Produto}_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.2$$

$$\text{Seletividade Gásóleo Atmosférico}(\%) = \frac{\text{Produto}_{\text{PIE-340}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{PIE-340}^\circ\text{C}}}{\text{Entrada}_{T_{crack+}} - \text{Produto}_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.3$$

$$\text{Seletividade Gásóleo leve}(\%) = \frac{\text{Produto}_{\text{340}^\circ\text{C-450}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{340}^\circ\text{C-450}^\circ\text{C}}}{\text{Entrada}_{T_{crack+}} - \text{Produto}_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.4$$

$$\text{Seletividade Gásóleo pesado}(\%) = \frac{\text{Produto}_{\text{450}^\circ\text{C-540}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{450}^\circ\text{C-540}^\circ\text{C}}}{\text{Entrada}_{T_{crack+}} - \text{Produto}_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.5$$

$$\text{Seletividade Gásóleo super pesado}(\%) = \frac{\text{Produto}_{>540^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{>540^\circ\text{C}}}{\text{Entrada}_{T_{crack+}} - \text{Produto}_{T_{crack+}}} \times 100 \quad 11.6$$

sendo $\text{Produto}_{\text{Gases}}$ a porcentagem mássica da fração gasosa obtida.

$\text{Produto}_{\text{PIE-340}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{PIE-340}^\circ\text{C}}$: fração mássica de gásóleo atmosférico produzida ou consumida.

$\text{Produto}_{\text{340}^\circ\text{C-450}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{340-450}^\circ\text{C}}$: fração mássica de gásóleo leve produzida ou consumida.

$\text{Produto}_{\text{450-540}^\circ\text{C}} - \text{Entrada}_{\text{450-540}^\circ\text{C}}$: fração mássica de gásóleo pesado produzida ou consumida.

Produto_{>540°C} - Entrada_{>540°C}: fração mássica de gasóleo super pesado produzida ou consumida.

A Tabela 11.4 ilustra, para efeito de comparação, os valores de conversão e seletividade dos produtos para as amostras de resíduo atmosférico R irradiadas por três condições. Observa-se que a maior conversão obtida neste teste foi de 11,7% para a segunda condição de irradiação. Esse resultado era esperado devido ao fato de que nesta condição existe um consumo maior de energia por parte da amostra ao permanecer por mais tempo em contato com a fonte. Porém, a Figura 11.3 evidencia uma diminuição na fração de gasóleo pesado e um ganho significativo para a fração de gases para a segunda condição de irradiação.

Tabela 11.4 Conversão e seletividade do craqueamento térmico por irradiação do resíduo atmosférico R para os ensaios preliminares

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Conversão	7,1	11,7	9,7
Seletividade da fração gasosa	46,6	98,3	96,0
Seletividade do gasóleo leve (340-450°C)	76,6	46,5	65,4
Seletividade do gasóleo super pesado (>540°C)	44,8	29,8	49,6

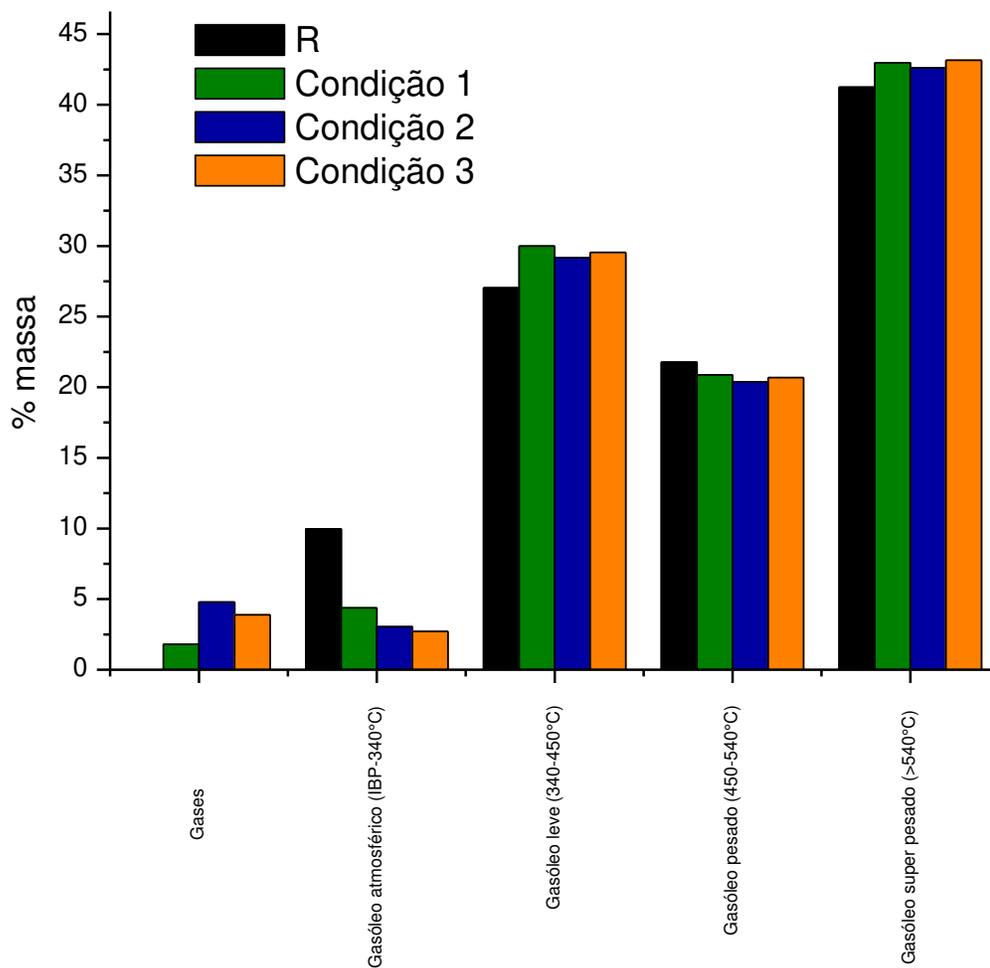


Figura 11.3 Comparação do fração mássica para o resíduo R antes e depois da irradiação

No caso da seletividade dos produtos desejados, a condição de irradiação número 2 favorece a produção da fração gasosa. Por outro lado, a possibilidade de obter um ganho na fração de gasóleo leve é favorecida fazendo uso da primeira condição de irradiação (Figura 11.4). No entanto, o objetivo do estudo é encontrar uma condição de irradiação que evite a produção de produtos não desejados, tipo a fração de gasóleo super pesado. Porém, uma

potência de 25 W e uma velocidade de varredura de 0,45 m/s reduziria a probabilidade de obter um maior valor dessa fração.

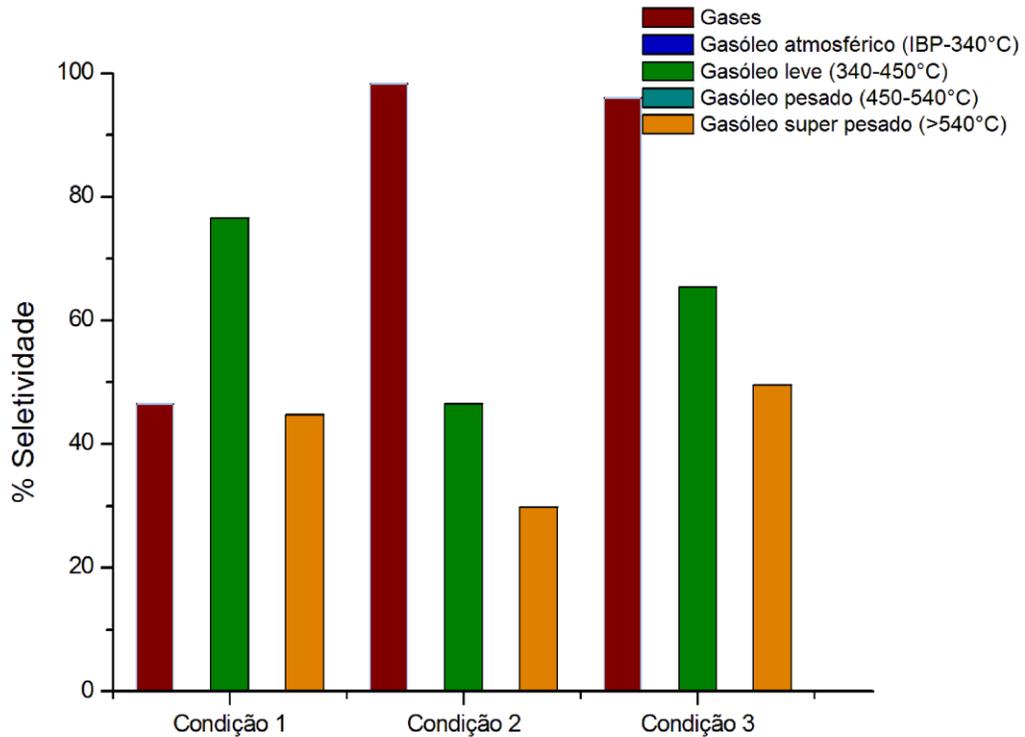


Figura 11.4 Comparação da seletividade para as três condições de irradiação do resíduo atmosférico R

Análise por número de hidrocarbonetos

Uma análise da abundância dos hidrocarbonetos feita a partir de cromatografia de alta temperatura – SimDis, presentes na amostra, permite ver em detalhe como se encontra a distribuição dos mesmos dentro do resíduo atmosférico R antes e depois da irradiação. A Figura 11.5 apresenta a comparação por teor de abundância para grupos de hidrocarbonetos. Tratando-se de resíduos atmosféricos é possível observar que hidrocarbonetos menores que 10

átomos de carbono não estão presentes nas amostras, porém, uma diminuição de grupo de hidrocarbonetos de nC₁₁-nC₂₀ foi obtida para as diferentes condições de irradiação com um teor de abundância de 10%, 17% e 15% para as três condições, respectivamente. Em relação às frações intermediárias de hidrocarbonetos entre faixas de nC₂₀-nC₅₆ um aumento do teor de abundância foi encontrado em uma média de aproximadamente 9,5%, sendo o teste 1 de irradiação o mais influente. Grupo de hidrocarbonetos pesados, já na faixa de nC₅₈-nC₁₁₀ apresentam uma diminuição do teor de abundância depois da irradiação, indicando que cadeias maiores possivelmente foram quebradas e contribuíram para o aumento da faixa de hidrocarbonetos intermediários, no entanto, precisa-se de um estudo mais robusto de planejamento de experimentos, no qual deve ser analisado o número de varreduras em conjunto com a potência e a velocidade de varredura.

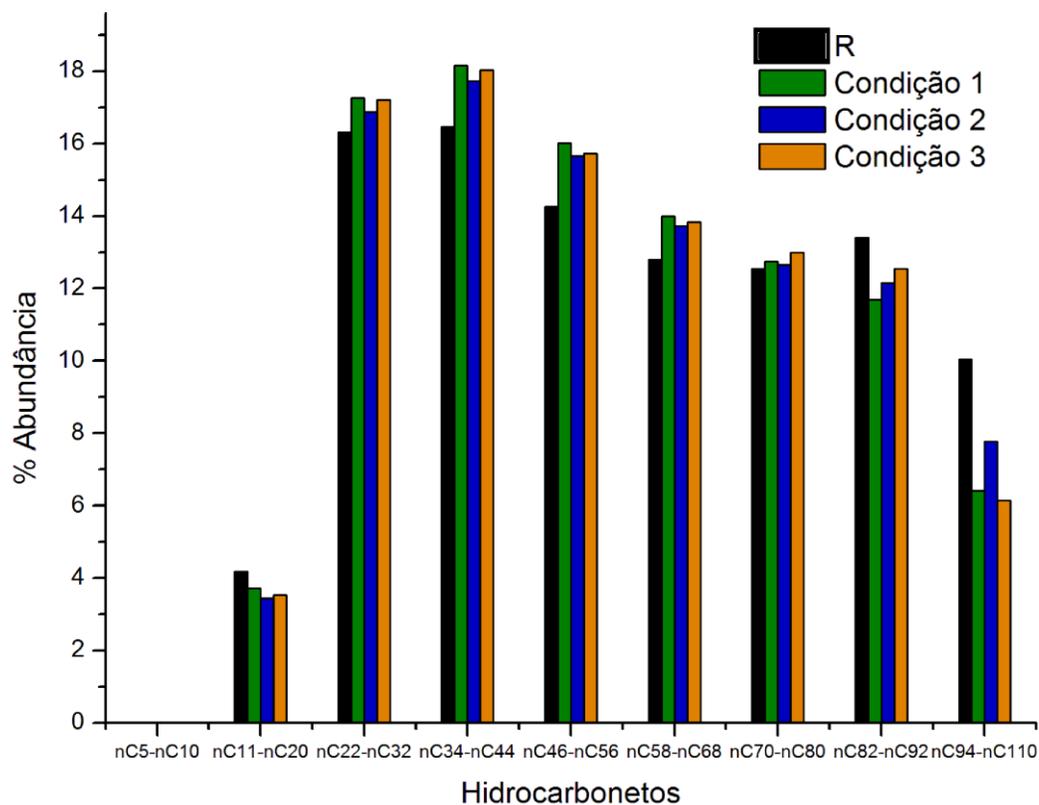


Figura 11.5 Comparação do teor de abundância de grupo de hidrocarbonetos antes e depois da irradiação do resíduo atmosférico R

11.2.2 RESÍDUO DE VÁCUO R1

Análise Estatística: Planejamento delineamento composto central rotacional

Inicialmente, foram definidos quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis operacionais que podem ser manipuladas. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados e que serão, ou não, afetada por modificações provocadas nos fatores (Barros et al., 1995).

Neste caso, as variáveis definidas são: Potência (P), Velocidade de varredura (V_s) e número de varreduras (V) e as respostas definidas são: fração mássica de gás total, CO_2 , etileno, etano, propano, butano, CH_4 , CO, H_2 , gásóleo atmosférico, gásóleo leve, gásóleo pesado, gásóleo super pesado e conversão. As variáveis codificadas são representadas assim: potência (X_1), velocidade de varredura (X_2) e número de varreduras (X_3).

Dessa forma, o tipo de planejamento empregado foi o delineamento composto central rotacional, como nos estudos anteriormente apresentados. As condições de irradiação estudadas, denominadas variáveis, e seus respectivos níveis são mostradas na Tabela 11.5. O objetivo é encontrar as melhores condições de operação do sistema de craqueamento térmico das frações pesadas de petróleo, utilizando irradiação laser CO_2 para dar uma seletividade nos produtos. Porém, um série de 3 planejamentos prévios foram desenvolvidos antes de conseguir o presente estudo para o resíduo de vácuo R1 do petróleo ETA. De acordo com os resultados obtidos da simulação, para obter as melhores condições de temperatura de craqueamento nos pontos central e de penetração do laser (ver capítulo 10), os parâmetros operacionais do laser devem estar entre 20-50 W, 0,5-0,8 m/s e 7-10 para a potência, velocidade de varredura e número de varreduras. No entanto, foi feito assim para o primeiro planejamento experimental, obtendo um ganho significativo para um só produto desejado (gásóleo leve). Porém, precisava-se segundo a análise estatística procurar uma melhor faixa para obter ganho significativo para

os outros produtos desejados, ou seja, aumento da fração de gásóleo atmosférico e diminuição da fração de gásóleo pesado.

Tabela 11.5 Níveis das variáveis do planejamento experimental

	Variáveis independentes	Variável codificada	Níveis				
			-1,68	-1	0	1	1,68
R1	Potência, P (W)	X_1	1,14	17,5	41,5	65,5	81,86
	Velocidade de varredura, V_s (m/s)	X_2	0,26	0,4	0,6	0,8	0,94
	Varreduras, V	X_3	5	6	8	10	11

Para fazer um planejamento estrela completo, foram realizados ensaios em todas as possíveis combinações dos níveis das variáveis, resultando em 17 ensaios, incluindo triplicata no ponto central (Tabela 11.6). Nas Tabelas 11.6 e 11.7 são apresentadas a matriz de planejamento completo e suas respostas para as diferentes condições de irradiação. Os resultados do planejamento foram analisados pelo uso do programa computacional *Statistica 7.0*®.

Tabela 11.6 Matriz do planejamento experimental e respostas (fração mássica e conversão)

Ensaio	Variáveis Independentes			Respostas (%m/m)													
	Potência P (W)	Velocidade de varredura V_s (m/s)	Varreduras V	Total Gases	CO ₂	Etileno	Etano	Propano	Butano	CH ₄	CO	H ₂	Gasóleo atmosférico	Gasóleo leve	Gasóleo pesado	Gasóleo super-pesado	Conversão (%)
1	17,50	0,40	6,0	1,24	0,00	0,88	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,63	20,56	31,37	46,20	18,05
2	17,50	0,40	10,0	2,85	0,00	0,18	0,10	0,05	0,11	0,0035	2,41	0,00	0,47	19,28	30,27	47,12	19,11
3	17,50	0,80	6,0	0,34	0,00	0,23	0,00	0,00	0,11	0,0000	0,00	0,00	0,44	19,15	29,83	50,24	13,53
4	17,50	0,80	10,0	0,55	0,00	0,03	0,01	0,01	0,04	0,0000	0,46	0,00	0,71	18,42	28,79	51,53	12,93
5	65,50	0,40	6,0	3,59	1,68	0,09	0,02	0,03	0,08	0,0014	1,57	0,12	0,91	17,39	28,82	49,30	18,28
6	65,50	0,40	10,0	3,64	1,66	0,10	0,02	0,04	0,14	0,0005	1,56	0,11	0,64	17,12	28,25	50,35	17,51
7	65,50	0,80	6,0	1,94	0,00	0,17	0,00	0,02	0,06	0,0000	1,69	0,00	0,91	17,01	31,07	49,07	14,12
8	65,50	0,80	10,0	3,76	0,00	0,30	0,00	0,05	0,00	0,0000	3,41	0,00	0,82	17,84	28,71	48,87	19,05
9	1,14	0,60	8,0	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,86	18,58	30,24	50,21	13,08
10	81,86	0,60	8,0	3,17	0,00	0,24	0,00	0,04	0,11	0,0000	2,60	0,18	0,70	17,92	29,48	48,73	18,11
11	41,50	0,26	8,0	7,78	0,00	0,43	0,24	0,48	0,40	0,0366	5,81	0,38	0,63	16,61	28,14	46,83	25,21
12	41,50	0,94	8,0	1,34	0,00	0,09	0,01	0,02	0,05	0,0000	1,18	0,00	0,57	17,16	28,25	52,68	12,63
13	41,50	0,60	4,6	2,59	0,00	0,21	0,00	0,03	0,09	0,0000	2,27	0,00	0,76	16,62	27,40	52,63	14,50
14	41,50	0,60	11,4	4,76	0,00	0,27	0,02	0,07	0,13	0,0914	3,92	0,26	0,90	16,35	27,08	50,91	18,70
15	41,50	0,60	8,0	3,61	0,00	0,24	0,00	0,04	0,12	0,0000	3,11	0,10	0,96	16,75	27,77	50,91	17,14
16	41,50	0,60	8,0	2,88	0,00	0,20	0,00	0,03	0,13	0,0000	2,36	0,16	0,93	16,61	27,75	51,83	15,39
17	41,50	0,60	8,0	3,85	0,00	0,23	0,00	0,05	0,12	0,0000	3,23	0,22	0,91	16,35	27,10	51,79	16,84

Craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo via laser de CO₂

Tabela 11.7 Matriz do planejamento experimental e respostas (Seletividade)

Ensaio	Variáveis Independentes			Respostas (%)												
	Potência P (W)	Velocidade de varredura V _s (m/s)	Varreduras V	Total Gases	CO ₂	Etileno	Etano	Propano	Butano	CH ₄	CO	H ₂	Gasóleo atmosférico	Gasóleo leve	Gasóleo pesado	Gasóleo super - pesado
1	17,50	0,40	6,0	9,09	0,00	6,42	0,00	0,00	0,00	2,67	0,00	0,00	3,42	15,07	21,65	-41,92
2	17,50	0,40	10,0	21,22	0,00	1,29	0,72	0,35	0,80	0,62	17,45	0,00	2,31	5,75	13,89	-35,73
3	17,50	0,80	6,0	3,19	0,00	2,15	0,00	0,00	1,05	0,00	0,00	0,00	2,62	6,12	13,38	-15,92
4	17,50	0,80	10,0	5,47	0,00	0,34	0,05	0,12	0,38	0,00	4,58	0,00	5,51	-0,84	3,89	-4,03
5	65,50	0,40	6,0	29,34	13,53	0,73	0,18	0,21	0,67	0,46	12,62	0,94	6,09	-9,13	3,40	-21,53
6	65,50	0,40	10,0	31,45	14,16	0,89	0,14	0,36	1,22	0,49	13,24	0,94	4,13	-11,92	-1,31	-13,69
7	65,50	0,80	6,0	19,49	0,00	1,66	0,00	0,24	0,65	0,00	16,94	0,00	7,45	-14,94	26,67	-28,64
8	65,50	0,80	10,0	29,49	0,00	2,36	0,00	0,39	0,00	0,00	26,74	0,00	5,19	-5,20	2,36	-24,00
9	1,14	0,60	8,0	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,72	0,70	17,63	-16,48
10	81,86	0,60	8,0	25,58	0,00	1,93	0,00	0,33	0,87	0,00	21,02	1,44	4,33	-4,67	8,67	-25,84
11	41,50	0,26	8,0	51,24	0,00	2,80	1,59	3,14	2,63	0,00	38,57	2,51	3,10	-12,44	-1,72	-33,60
12	41,50	0,94	8,0	14,58	0,00	0,99	0,07	0,19	0,51	0,00	12,82	0,00	4,43	-14,61	-1,66	8,14
13	41,50	0,60	4,6	26,44	0,00	2,11	0,00	0,33	0,89	0,00	23,11	0,00	6,06	-19,14	-10,28	7,11
14	41,50	0,60	11,4	40,52	0,00	2,30	0,20	0,55	1,14	0,51	33,59	2,22	6,28	-18,33	-11,29	-8,68
15	41,50	0,60	8,0	31,98	0,00	2,09	0,00	0,40	1,05	0,00	27,56	0,88	7,10	-15,56	-5,59	-9,07
16	41,50	0,60	8,0	27,86	0,00	1,93	0,00	0,34	1,23	0,00	22,80	1,56	7,47	-18,34	-6,31	-1,01
17	41,50	0,60	8,0	35,46	0,00	2,16	0,00	0,42	1,12	0,00	29,71	2,04	6,93	-19,84	-12,02	-1,31

A resposta da conversão, definida a partir da fração pesada acima da temperatura de craqueamento que foi transformada em fração leve, tal como foi descrito anteriormente, apresentou seu maior valor em uma potência intermediária de 41,5 W e em seu menor nível de velocidade de varredura (0,26 m/s). Neste mesmo ensaio, valores máximos na produção da fração gasosa total, incluindo maior ponto de produção para os gases de etano, propano, butano, CO e H₂ foram obtidos.

Em uma condição de irradiação contendo uma quantidade de energia mais baixa como no caso do ensaio 1, maior produção de etileno, CH₄ e de gásóleo leve acontece. No entanto, a fração de gásóleo super pesado é minimizada, resultado que cumpre as expectativas desta proposta inédita de craqueamento térmico.

A Figura 11.6 apresenta uma comparação direta do teor mássico do resíduo de vácuo R1 irradiado em diferentes condições e sua amostra de entrada. Na busca pelas melhores condições de irradiação que favoreça um ganho na produção das frações mais leves e uma diminuição da fração pesada, a presente proposta apresentou um ganho significativo da fração atmosférica, concentrando-a 10 vezes a mais em relação a sua amostra inicial (ensaio 15). No caso do gásóleo leve é possível obter um ganho de 12% em relação ao resíduo sem irradiar, levando em operação o ensaio 1. Neste mesmo ensaio, a máxima diminuição da fração de gásóleo super pesado obtida é cerca de 12%. No entanto, a máxima diminuição da fração de gásóleo super pesado é possível fazendo uso do ensaio 1 (5%).

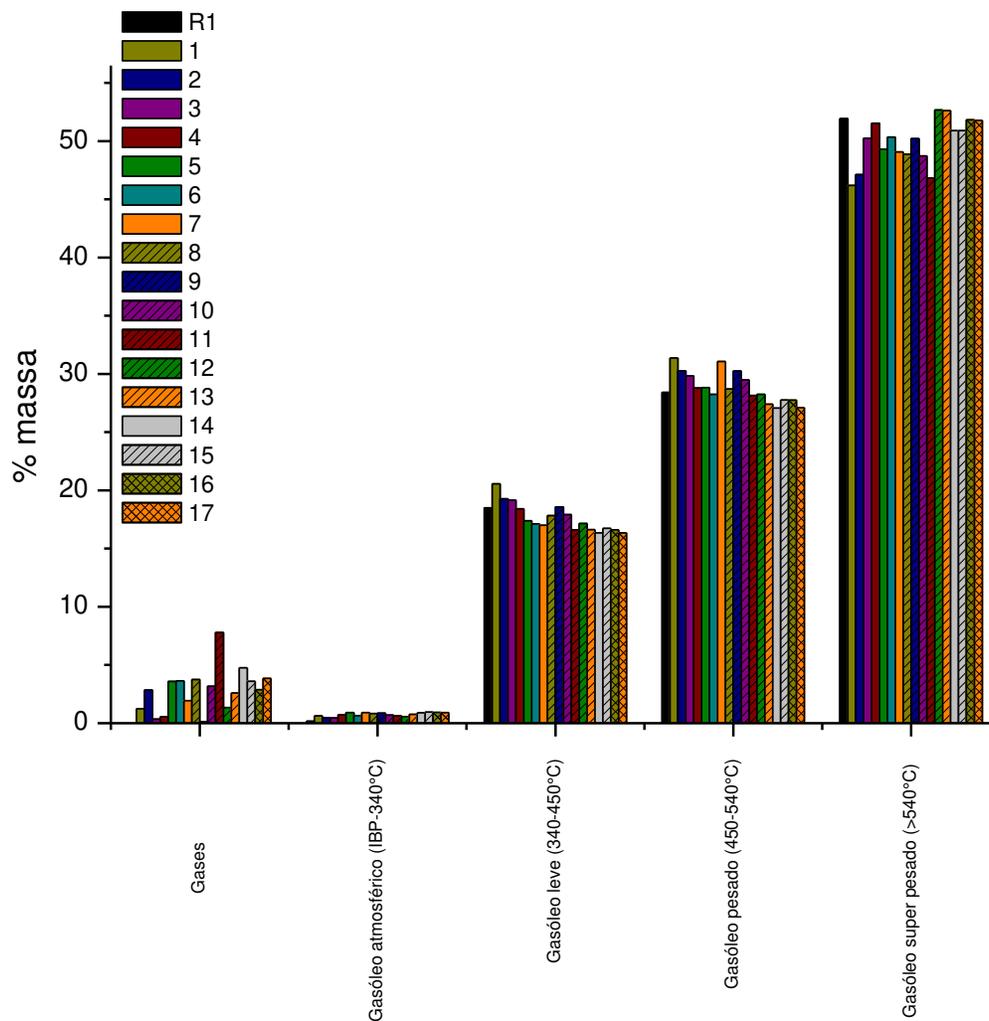


Figura 11.6 Fração mássica do resíduo de vácuo R1 e seus produtos após a irradiação para as diferentes condições de operação

A Figura 11.7 apresenta o teor mássico da fração gasosa. Observou-se que em condições operacionais fazendo uso de elevadas potências e maior tempo de interação laser/petróleo (menores valores de velocidade de varredura e maior número de varreduras) as reações favorecem a produção de CO₂ (ensaio 5 e 6). Gases tais como etileno, propano, butano e CO foram obtidos na maioria das condições de irradiação.

O monóxido de carbono é um produto pela combustão incompleta da fração pesada, gerando uma quantidade extra de calor, chegando a comprometer o material dos equipamentos (Jiménez García et al.,2011). Porém, a produção deve ser minimizada pelas condições operacionais do laser.

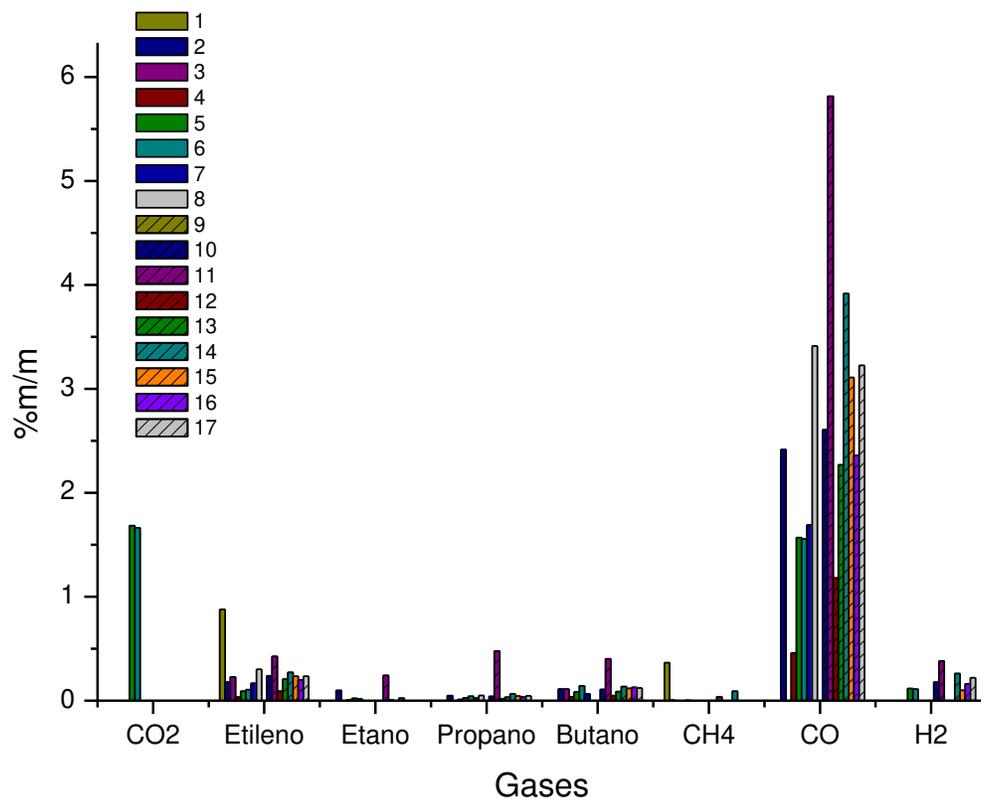


Figura 11.7 Fração mássica da fração gasosa obtida nas diferentes irradiações do resíduo de vácuo R1

A medida de seletividade indica o grau de probabilidade de um produto em particular se formar em comparação dos outros. Neste trabalho, o objetivo é ter um aumento na fração de gasóleo atmosférico, gasóleo leve e por outro lado uma diminuição das frações pesadas. Quanto maior os valores de seletividade, maior será a produção do produto desejado. Encontram-se

várias definições para a seletividade, sendo que no caso deste trabalho ao fazer uma comparação do processo e por ter os mesmos compostos antes e depois, segundo as equações 11.2-11.6, valores de seletividade podem indicar também quanto dessa fração contribuiu na produção das outras. Deve ser notado que quanto mais negativo seja o valor da seletividade maior foi seu consumo nas reações de craqueamento (Tabela 11.7). Reações de craqueamento que prevalecem para a maior produção de gases são representadas pelo ensaio 11 (Figura 11.7). No entanto, a probabilidade de obter uma maior fração de gasóleo atmosférico e gasóleo leve são alcançadas pelos ensaios 16 e 1, respectivamente. Com o objetivo de obter uma diminuição das frações pesadas e contribuir no craqueamento a frações leves, a condição experimental com potência baixa e um maior tempo de interação permitiu um maior consumo da fração de gasóleo super pesado, sendo este no primeiro ensaio.

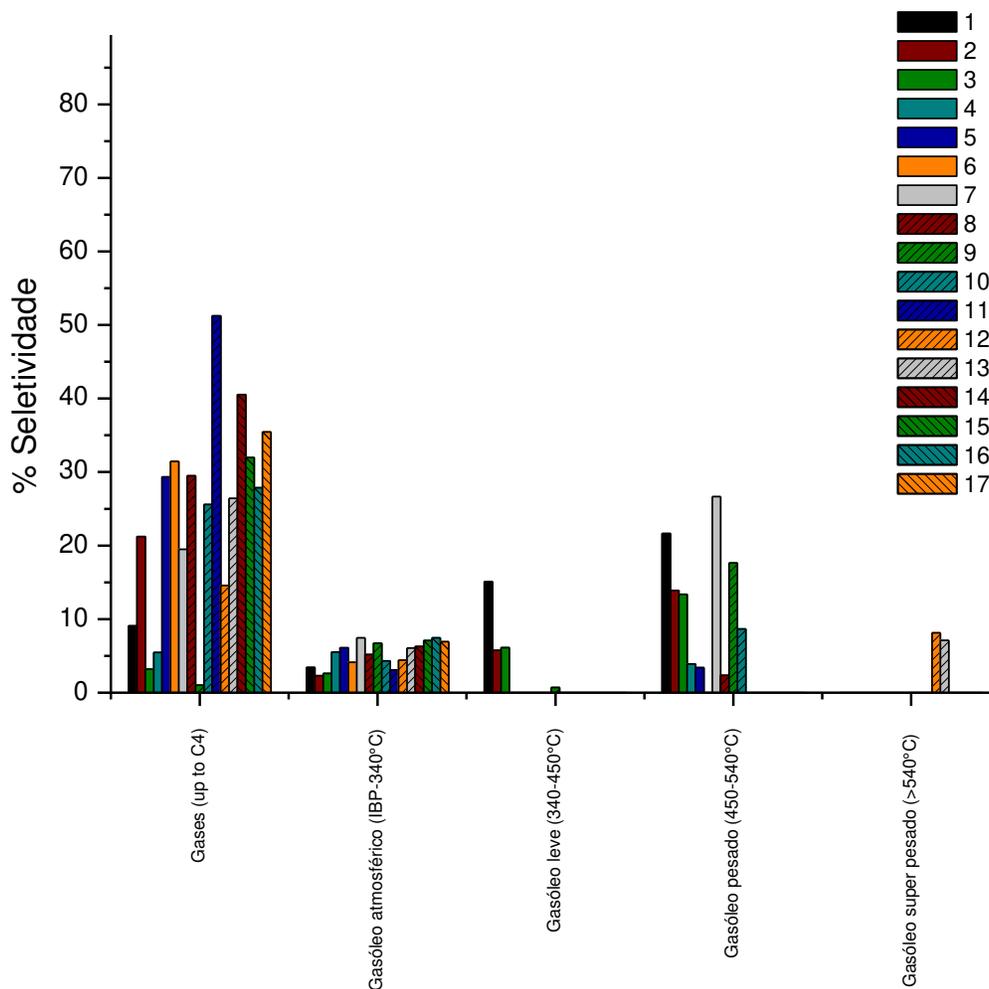


Figura 11.8 Valores de seletividade dos produtos obtidos nas irradiações do resíduo de vácuo R1

Observou-se que para o ensaio 11 existe maior probabilidade de obter etano, propano, butano, CO₂ e H₂ em comparação dos outros ensaios. No entanto, etileno e CH₄ é obtido se for feita a primeira condição de irradiação (Figura 11.8).

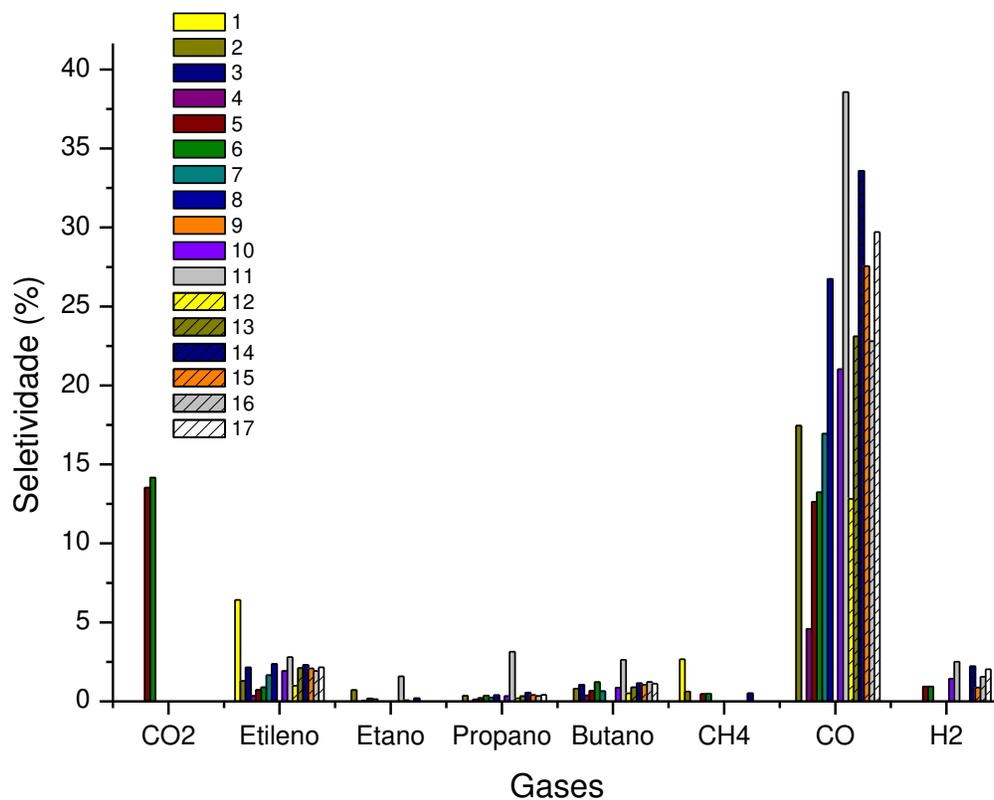


Figura 11.9 Valores de seletividade referente à fração gasosa obtidas em diferentes condições de irradiação do resíduo de vácuo R1

Os resultados dos efeitos principais e de todas as suas interações para o processo estudado, envolvendo as respostas do teor mássico da fração gasosa, líquida e conversão são mostrados na Tabela 11.8. O intervalo de confiança foi definido em $\pm 90\%$. Assim, pode-se dizer que o efeito é estatisticamente significativo quando os limites dos intervalos de confiança apresentam sinais opostos. Simplificando-se, pode-se afirmar que um efeito foi estatisticamente significativo quando os limites dos níveis de confiança de -90% a 90% não incluíram o zero. Por outro lado, o gráfico Pareto, apresenta também quais efeitos são significativos.

- *Análise da fração gasosa*

A Tabela 11.8 apresenta os efeitos significativos para as respostas estudadas. Os efeitos que tem (L) são efeitos lineares e o que têm (Q) são os efeitos quadráticos. Por outro lado, no gráfico Pareto (Figura 11.10), os efeitos que estão somente á esquerda da linha pontilhada são não significativos para o nível de confiança considerado.

Para a fração gasosa total as variáveis que causam maior efeito são a velocidade de varredura e potência linear. As interações entre os efeitos lineares não tiveram um efeito significativo. A análise de variância (ANOVA) foi feita e é apresentada na Tabela 11.9. O F calculado é maior que o F tabelado, e portanto, o modelo do teor de gases totais, mostrado na equação 11.7 (Tabela 11.10) representa bem os experimentos. Os modelos na Tabela 11.10 estão em variáveis codificadas. Satisfazendo os requisitos para a construção das superfícies de resposta, validação do teste F, foram construídas as superfícies de resposta mostradas na Figura 11.12. As superfícies de resposta permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o teor da fração gasosa total. Porém, se o objetivo é dar um ganho significativo para esta fração, o sistema operacional de craqueamento térmico a laser deve ser executado para uma faixa de potência de 40-60 W, velocidade de varredura 0,2-0,4 m/s e um número de varreduras de 9-11.

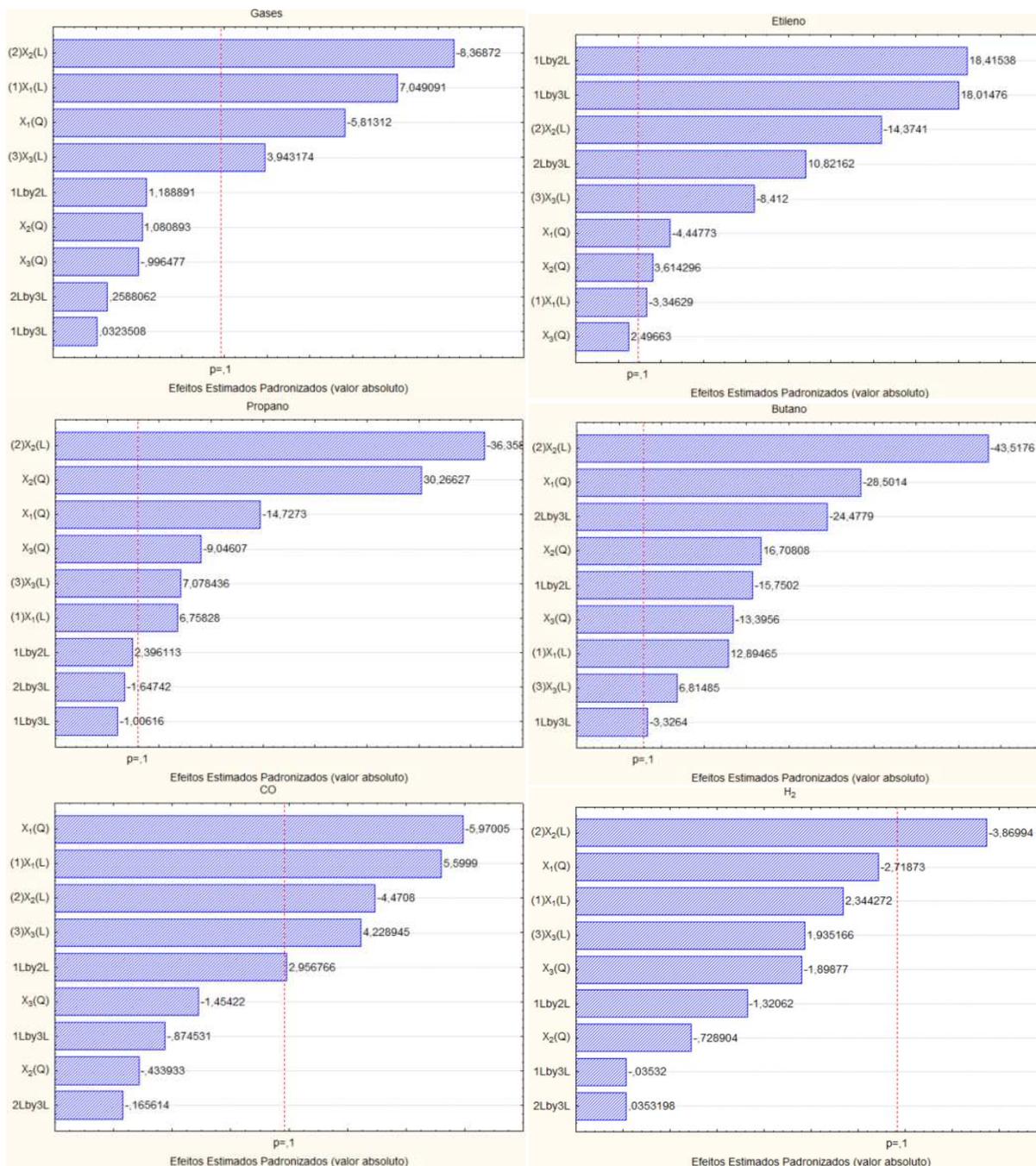


Figura 11.10 Diagramas de Pareto para as respostas gases, etileno, propano, butano, CO e H₂

No caso do etileno, os efeitos mais significativos foram as interações entre a potência - velocidade de varredura e a potência - varreduras. O efeito quadrático do número de

varreduras, além de ficar próximo da linha pontilhada não foi considerado significativo (Figura 11.10). A análise de variância (ANOVA) foi feita e o teste F calculado é maior que o F tabelado. Portanto, o modelo do teor de etileno, mostrado na equação 11.8 representa bem os experimentos. A partir da superfície de resposta é possível dizer que a faixa de operação do laser que maximiza a produção de etileno, potência, velocidade de varredura e número de varreduras é de 10-40 W, 0,2-0,4 m/s e 4-8, respectivamente.

Por outro lado, para a resposta do teor de propano, os efeitos tais como a potência linear e as interações entre os efeitos lineares não foram significativos. No entanto, entre os efeitos principais, a velocidade de varredura linear e quadrática foram aqueles que mais influenciaram na resposta do teor de propano. Precisa-se avaliar se o modelo representa bem os experimentos. Porém uma vez que a análise de variância (ANOVA) foi empregada, observou-se que o teste F foi aprovado ($F_{calc} > F_{tab}$) e o modelo da equação 11.9 é significativo. Logo, potência, velocidade de varredura e número de varreduras de 60-70 W, 0,2-0,4 m/s e 7-9, respectivamente, maximizam a produção de propano.

Já para a resposta do teor de butano, a variável de maior efeito na produção de butano é a velocidade de varredura linear. O teste F foi avaliado na análise de variância (ANOVA) sendo significativo, porém o modelo reportado na Tabela 11.10 representa bem os dados experimentais para o butano. A Figura 11.12 contendo as superfícies de resposta apresenta que para o caso de butano a melhor faixa que aumenta a produção é de 30-50 W, 0,2-0,4 m/s e $V > 10$, para potência, velocidade de varredura e número de varreduras, respectivamente.

Na quantidade de CO, produto predominante na maioria dos ensaios, a variável com mais influência na sua produção foi o efeito da potência quadrática. O modelo que representa os dados experimentais foi analisado via ANOVA e teste F, reportando que ele é significativo. A superfície de resposta no caso do CO indica que para reduzir sua produção é necessário operar o laser a uma potência de 10-20 W, velocidade de varredura 0,7-0,9 m/s e um número de

varreduras entre 4-6, respectivamente. No entanto, se operar em condições de potência, velocidade de varredura e varreduras de 40-60 W, 0,2-0,4 m/s e $V > 10$ a produção de CO é maior.

O efeito que teve maior influência na produção de Hidrogênio é a velocidade de varredura linear. A potência quadrática além de não ter sido significativo teve seu efeito levado em conta na equação, já que o valor de p está muito perto de 0,1 (Figura 11.10). A análise de variância (ANOVA) foi avaliada e o teste F aprovado, sendo que o modelo representa significativamente o teor de H₂. A produção de H₂ é favorecida para a condição de potência e velocidade de varredura de 60-80 W e 0,2-0,4 m/s, respectivamente. O efeito do número de varreduras não foi significativo para o teor de hidrogênio.

Nenhum efeito foi significativo na produção dos gases de CO₂, etano e metano.

- *Análise da fração líquida*

O presente planejamento foi obtido como o melhor para obter um ganho significativo dos produtos desejados. A sua escolha baseou-se na otimização e no maior aproveitamento das frações pesadas de petróleo transformadas em frações leves, ou seja, obter uma ótima quantidade de gasóleo atmosférico/leve e um mínimo de gasóleo pesado/super pesado.

Para a resposta do gasóleo atmosférico, a variável velocidade de varredura quadrática foi o fator que mais influenciou no melhor ganho desta fração. A partir dos efeitos significativos apresentados na Tabela 11.8 e segundo o gráfico Pareto da Figura 11.11, pode-se escrever a equação do modelo para a fração de gasóleo atmosférico (Equação 11.13). No entanto, para avaliar a confiabilidade do modelo é preciso fazer uma análise de variância ANOVA (Tabela 11.9). O F calculado obtido da ANOVA foi comparado com o F tabelado, sendo este último menor, porém o modelo representa bem os dados. Para as demais frações (gasóleo leve,

pesado e super pesado) o procedimento de análise estatística foi o mesmo, reportando assim pela análise de variância que todos eles representam bem os dados experimentais.

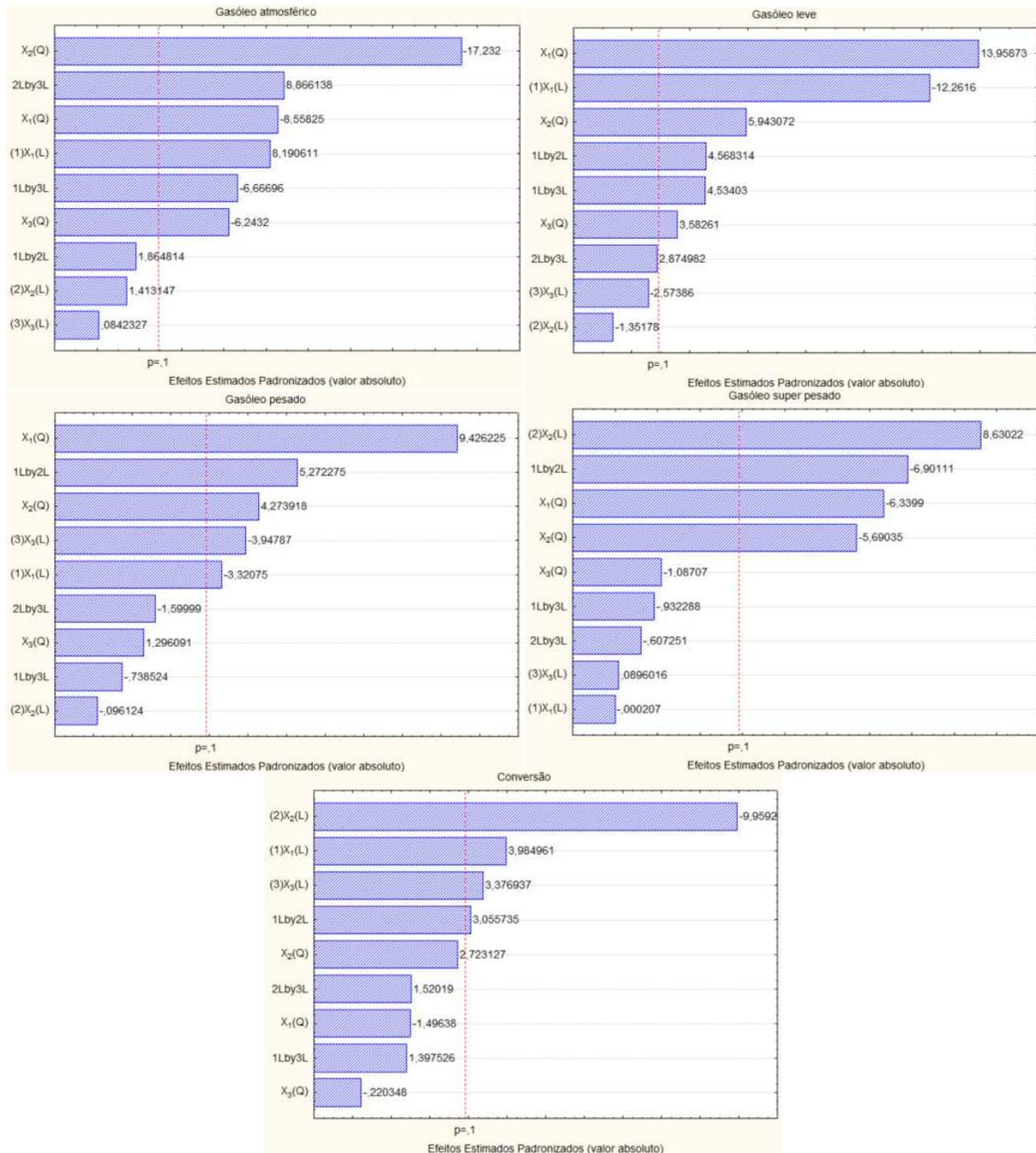


Figura 11.11 Diagramas Pareto para as respostas gasóleo atmosférico, gasóleo leve, gasóleo pesado , gasóleo super pesado e conversão.

A variável potência quadrática foi o efeito mais influente na produção da fração de gasóleo leve e pesado. Por outro lado, a velocidade de varredura linear e a interação linear entre a potência e velocidade de varredura foram as variáveis mais influentes na produção do gasóleo super pesado (Figura 11.11).

Satisfazendo os requisitos para a construção das superfícies de resposta, que foi o teste F e análise de variância, foram construídas as superfícies de resposta mostradas na Figura 11.12. Observou-se que o objetivo principal dessa tese em dar um melhor aproveitamento dos resíduos pesados de petróleo foi alcançado. Uma ótima condição de operação do laser levou a um ponto máximo da fração de gasóleo atmosférico e leve. Além disso, um ponto mínimo da fração pesada foi obtido. No entanto, a fração de gasóleo super pesado não apresentou uma minimização, mas um ponto máximo foi encontrado, sabendo assim qual é o limite máximo desta fração que pode ser obtido. O ponto ótimo das condições de irradiação são operar o laser a uma potência de 41,5 W, velocidade de varredura 0,6 m/s e com um número de varreduras de 8. Assim, a concentração do teor de gasóleo atmosférico e leve é maximizado (10 e 2 vezes a mais do que valor que tinha inicialmente) e a fração de gasóleo pesada minimizada (2 vezes menos que a amostra inicial). No entanto, a fração de super pesado aumenta nestas condições quando comparado com o valor inicial.

Tabela 11.8 Tabela dos efeitos para as respostas (fração mássica e conversão)

		Efeito	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. de Conf. -90%	Lim. de Conf. +90%
Gases	Média	3,51382	0,289873	12,12193	0,006737	2,66739	4,36024
	(1)X₁(L)	1,91914	0,272253	7,04909	0,019537	1,12416	2,71412
	X₁(Q)	-1,74193	0,299655	-5,81312	0,028340	-2,61692	-0,86694
	(2)X₂(L)	-2,27841	0,272253	-8,36872	0,013980	-3,07339	-1,48344
	X₂(Q)	0,32389	0,299655	1,08089	0,392750	-0,55109	1,19888
	(3)X₃(L)	1,07354	0,272253	3,94317	0,058708	0,27857	1,86852
	X₃(Q)	-0,29860	0,299655	-0,99648	0,424008	-1,17359	0,57639
	1L - 2L	0,42291	0,355716	1,18889	0,356506	-0,61578	1,46159
	1L - 3L	0,01151	0,355716	0,03235	0,977131	-1,02718	1,05019
	2L - 3L	0,09206	0,355716	0,25881	0,819986	-0,94662	1,13075

Etileno	Média	0,220510	0,011802	18,6839	0,002852	0,186048	0,254972
	(1)X₁(L)	-0,037093	0,011085	-3,3463	0,078882	-0,069460	-0,004725
	X₁(Q)	-0,054264	0,012200	-4,4477	0,047014	-0,089889	-0,018639
	(2)X₂(L)	-0,159334	0,011085	-14,3741	0,004805	-0,191702	-0,126967
	X₂(Q)	0,044096	0,012200	3,6143	0,068751	0,008471	0,079721
	(3)X₃(L)	-0,093245	0,011085	-8,4120	0,013839	-0,125613	-0,060878
	X₃(Q)	0,030460	0,012200	2,4966	0,129897	-0,005165	0,066085
	1L - 2L	0,266709	0,014483	18,4154	0,002936	0,224419	0,308999
	1L - 3L	0,260907	0,014483	18,0148	0,003067	0,218617	0,303197
	2L - 3L	0,156729	0,014483	10,8216	0,008431	0,114439	0,199019
Propano	Média	0,047094	0,003457	13,6238	0,005345	0,037000	0,057188
	(1)X₁(L)	0,021942	0,003247	6,7583	0,021200	0,012462	0,031422
	X₁(Q)	-0,052626	0,003573	-14,7273	0,004579	-0,063061	-0,042192
	(2)X₂(L)	-0,118043	0,003247	-36,3586	0,000756	-0,127523	-0,108563
	X₂(Q)	0,108153	0,003573	30,2663	0,001090	0,097719	0,118587
	(3)X₃(L)	0,022981	0,003247	7,0784	0,019380	0,013501	0,032461
	X₃(Q)	-0,032325	0,003573	-9,0461	0,012001	-0,042759	-0,021891
	1L - 2L	0,010164	0,004242	2,3961	0,138811	-0,002222	0,022550
	1L - 3L	-0,004268	0,004242	-1,0062	0,420286	-0,016654	0,008118
	2L - 3L	-0,006988	0,004242	-1,6474	0,241231	-0,019375	0,005398
Butano	Média	0,126724	0,002573	49,2570	0,000412	0,119212	0,134236
	(1)X₁(L)	0,031158	0,002416	12,8946	0,005961	0,024102	0,038213
	X₁(Q)	-0,075800	0,002660	-28,5014	0,001229	-0,083566	-0,068034
	(2)X₂(L)	-0,105153	0,002416	-43,5176	0,000528	-0,112209	-0,098097
	X₂(Q)	0,044436	0,002660	16,7081	0,003563	0,036670	0,052201
	(3)X₃(L)	0,016467	0,002416	6,8148	0,020861	0,009411	0,023523
	X₃(Q)	-0,035626	0,002660	-13,3956	0,005527	-0,043392	-0,027860
	1L - 2L	-0,049725	0,003157	-15,7502	0,004007	-0,058943	-0,040506
	1L - 3L	-0,010502	0,003157	-3,3264	0,079718	-0,019720	-0,001283
	2L - 3L	-0,077279	0,003157	-24,4779	0,001665	-0,086498	-0,068060
CO	Média	2,97706	0,271062	10,98295	0,008188	2,18556	3,768560
	(1)X₁(L)	1,42566	0,254586	5,59990	0,030440	0,68227	2,169045
	X₁(Q)	-1,67286	0,280209	-5,97005	0,026929	-2,49107	-0,854657
	(2)X₂(L)	-1,13820	0,254586	-4,47080	0,046563	-1,88159	-0,394816
	X₂(Q)	-0,12159	0,280209	-0,43393	0,706661	-0,93980	0,696615
	(3)X₃(L)	1,07663	0,254586	4,22895	0,051624	0,33324	1,820019
	X₃(Q)	-0,40749	0,280209	-1,45422	0,283100	-1,22569	0,410720
	1L - 2L	0,98352	0,332633	2,95677	0,097879	0,01223	1,954801
	1L - 3L	-0,29090	0,332633	-0,87453	0,474052	-1,26218	0,680385
	2L - 3L	-0,05509	0,332633	-0,16561	0,883688	-1,02637	0,916194

H₂	Média	0,167735	0,034996	4,79295	0,040880	0,065547	0,269923
	(1)X₁(L)	0,077054	0,032869	2,34427	0,143742	-0,018923	0,173031
	X₁(Q)	-0,098356	0,036177	-2,71873	0,112847	-0,203993	0,007281
	(2)X₂(L)	-0,127201	0,032869	-3,86994	0,060751	-0,223178	-0,031224
	X₂(Q)	-0,026370	0,036177	-0,72890	0,541860	-0,132006	0,079267
	(3)X₃(L)	0,063607	0,032869	1,93517	0,192620	-0,032370	0,159584
	X₃(Q)	-0,068692	0,036177	-1,89877	0,198004	-0,174329	0,036945
	1L - 2L	-0,056715	0,042945	-1,32062	0,317492	-0,182115	0,068685
	1L - 3L	-0,001517	0,042945	-0,03532	0,975033	-0,126917	0,123883
	2L - 3L	0,001517	0,042945	0,03532	0,975033	-0,123883	0,126917
Gasóleo atmosférico	Média	0,939368	0,014176	66,2633	0,000228	0,897973	0,980762
	(1)X₁(L)	0,109055	0,013315	8,1906	0,014581	0,070176	0,147933
	X₁(Q)	-0,125418	0,014655	-8,5582	0,013380	-0,168210	-0,082627
	(2)X₂(L)	0,018815	0,013315	1,4131	0,293160	-0,020063	0,057694
	X₂(Q)	-0,252529	0,014655	-17,2320	0,003351	-0,295321	-0,209738
	(3)X₃(L)	0,001122	0,013315	0,0842	0,940544	-0,037757	0,040000
	X₃(Q)	-0,091492	0,014655	-6,2432	0,024709	-0,134283	-0,048701
	1L - 2L	0,032441	0,017396	1,8648	0,203211	-0,018356	0,083238
	1L - 3L	-0,115981	0,017396	-6,6670	0,021766	-0,166778	-0,065184
	2L - 3L	0,154239	0,017396	8,8661	0,012484	0,103441	0,205036
Gasóleo leve	Média	16,49659	0,116313	141,8291	0,000050	16,15696	16,83623
	(1)X₁(L)	-1,33950	0,109243	-12,2616	0,006586	-1,65848	-1,02051
	X₁(Q)	1,67837	0,120238	13,9587	0,005093	1,32728	2,02947
	(2)X₂(L)	-0,14767	0,109243	-1,3518	0,309031	-0,46666	0,17132
	X₂(Q)	0,71458	0,120238	5,9431	0,027164	0,36349	1,06568
	(3)X₃(L)	-0,28118	0,109243	-2,5739	0,123582	-0,60017	0,03781
	X₃(Q)	0,43077	0,120238	3,5826	0,069847	0,07967	0,78186
	1L - 2L	0,65205	0,142733	4,5683	0,044727	0,23527	1,06883
	1L - 3L	0,64716	0,142733	4,5340	0,045360	0,23038	1,06394
	2L - 3L	0,41036	0,142733	2,8750	0,102686	-0,00642	0,82713
Gasóleo pesado	Média	27,46793	0,220795	124,4045	0,000065	26,82321	28,11265
	(1)X₁(L)	-0,68864	0,207375	-3,3208	0,079958	-1,29417	-0,08311
	X₁(Q)	2,15150	0,228246	9,4262	0,011068	1,48502	2,81797
	(2)X₂(L)	-0,01993	0,207375	-0,0961	0,932186	-0,62546	0,58560
	X₂(Q)	0,97550	0,228246	4,2739	0,050624	0,30903	1,64198
	(3)X₃(L)	-0,81869	0,207375	-3,9479	0,058580	-1,42422	-0,21316
	X₃(Q)	0,29583	0,228246	1,2961	0,324352	-0,37065	0,96230
	1L - 2L	1,42851	0,270948	5,2723	0,034143	0,63735	2,21968

	1L - 3L	-0,20010	0,270948	-0,7385	0,537102	-0,99127	0,59106
	2L - 3L	-0,43351	0,270948	-1,6000	0,250734	-1,22468	0,35765
Gasóleo super pesado	Média	51,58229	0,299446	172,2591	0,000034	50,70791	52,45667
	(1) $X_1(L)$	-0,00006	0,281245	-0,0002	0,999854	-0,82129	0,82117
	$X_1(Q)$	-1,96252	0,309551	-6,3399	0,023988	-2,86641	-1,05864
	(2) $X_2(L)$	2,42720	0,281245	8,6302	0,013162	1,60597	3,24844
	$X_2(Q)$	-1,76145	0,309551	-5,6904	0,029522	-2,66534	-0,85757
	(3) $X_3(L)$	0,02520	0,281245	0,0896	0,936769	-0,79603	0,84643
	$X_3(Q)$	-0,33650	0,309551	-1,0871	0,390567	-1,24039	0,56738
	1L - 2L	-2,53591	0,367464	-6,9011	0,020358	-3,60890	-1,46292
	1L - 3L	-0,34258	0,367464	-0,9323	0,449607	-1,41557	0,73041
	2L - 3L	-0,22314	0,367464	-0,6073	0,605444	-1,29613	0,84985
Conversão	Média	16,49087	0,539503	30,56678	0,001069	14,91553	18,06621
	(1) $X_1(L)$	2,01922	0,506710	3,98496	0,057587	0,53963	3,49881
	$X_1(Q)$	-0,83455	0,557709	-1,49638	0,273221	-2,46305	0,79396
	(2) $X_2(L)$	-5,04644	0,506710	-9,95922	0,009932	-6,52602	-3,56685
	$X_2(Q)$	1,51871	0,557709	2,72313	0,112542	-0,10979	3,14721
	(3) $X_3(L)$	1,71113	0,506710	3,37694	0,077619	0,23154	3,19072
	$X_3(Q)$	-0,12289	0,557709	-0,22035	0,846048	-1,75139	1,50561
	1L - 2L	2,02305	0,662049	3,05573	0,092479	0,08987	3,95622
	1L - 3L	0,92523	0,662049	1,39753	0,297102	-1,00794	2,85840
	2L - 3L	1,00644	0,662049	1,52019	0,267833	-0,92673	2,93961

Tabela 11.9 Análise de variância (ANOVA) referente aos produtos da irradiação (fração mássica) e conversão

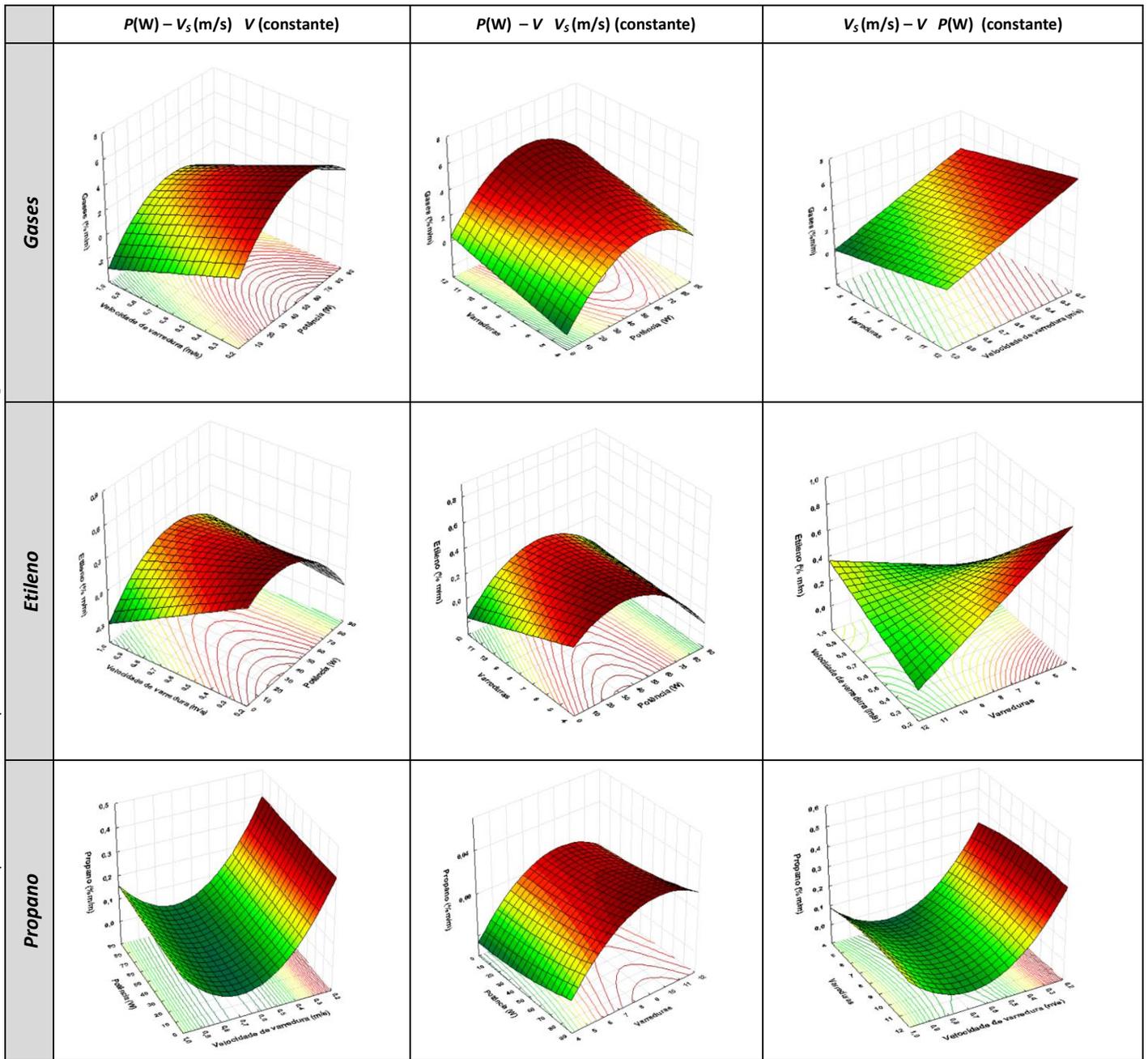
	Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº Graus de Liberdade	Media quadrática (MQ)	Teste F	
					$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Gases	Regressão	44,18	4	11,05	10,75	2,48
	Resíduos	12,33	12	1,03		
	Total	56,51	16			
Etileno	Regressão	0,4610	6	0,0768	4,80	2,46
	Resíduos	0,1598	10	0,0160		
	Total	0,62	16			

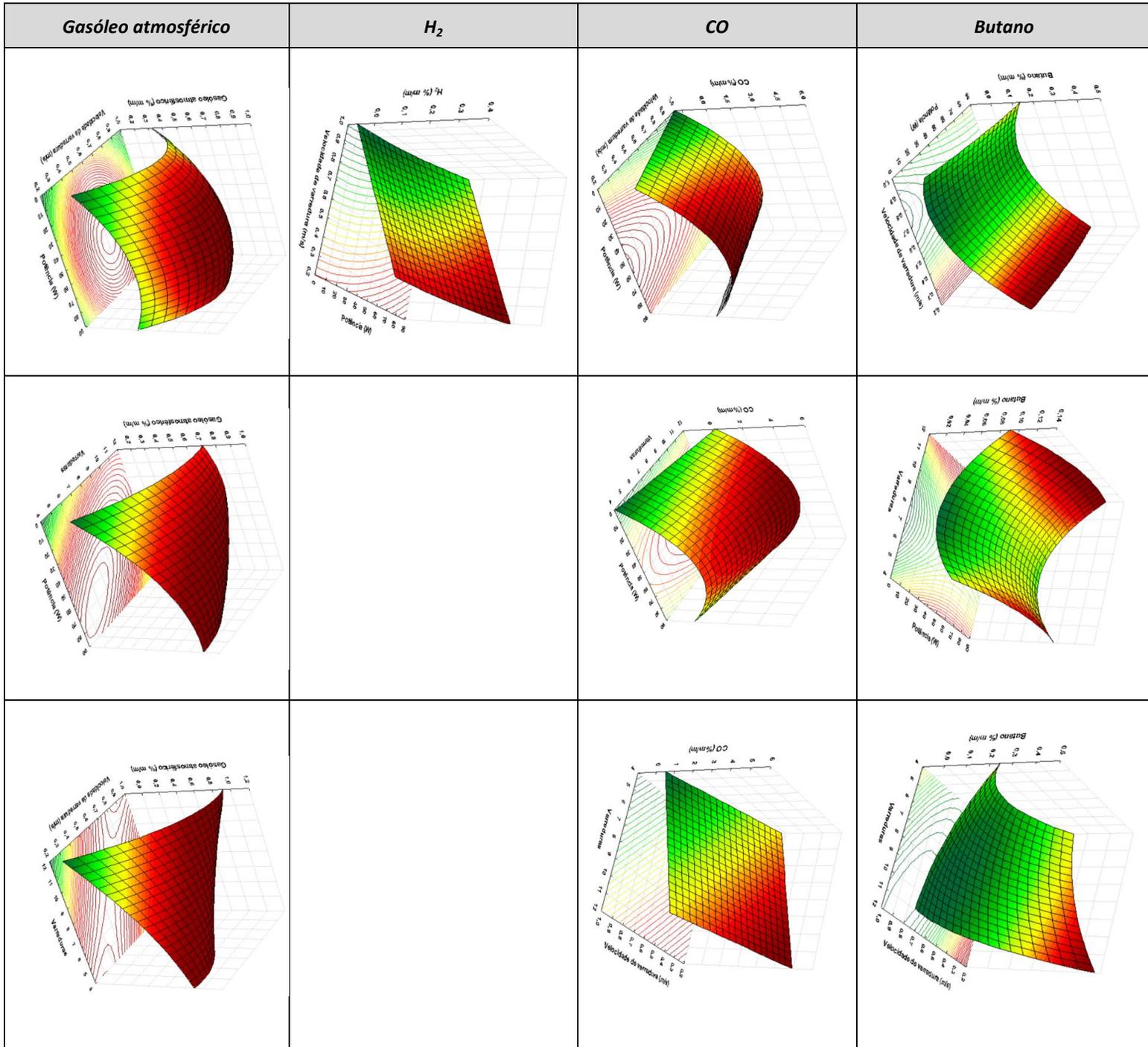
Propano	Regressão	0,1110	5	0,0222	2,92	2,45
	Resíduos	0,0836	11	0,0076		
	Total	0,19	16			
Butano	Regressão	0,08726	6	0,01454	3,40	2,46
	Resíduos	0,04669	10	0,00467		
	Total	0,1340	16			
CO	Regressão	23,17	4	5,79	4,37	2,48
	Resíduos	15,89	12	1,32		
	Total	39,06	16			
H₂	Regressão	0,07439	2	0,03720	3,61	2,73
	Resíduos	0,14434	14	0,01031		
	Total	0,21873	16			
Gasóleo atmosférico	Regressão	0,30288	6	0,05048	3,51	2,46
	Resíduos	0,14348	10	0,01435		
	Total	0,44637	16			
Gasóleo leve	Regressão	15,94	6	2,66	3,60	2,46
	Resíduos	7,42	10	0,74		
	Total	23,36	16			
Gasóleo pesado	Regressão	21,71	5	4,34	7,10	2,45
	Resíduos	6,76	11	0,61		
	Total	28,47	16			
Gasóleo super pesado	Regressão	48,68	4	12,17	11,13	2,48
	Resíduos	13,12	12	1,09		
	Total	61,80	16			
Conversão	Regressão	128,88	5	25,78	8,56	2,45
	Resíduos	33,11	11	3,01		
	Total	161,99	16			

Tabela 11.10 Equações dos modelos para cada resposta em função das variáveis estudadas.

Modelo Estatístico (em variáveis codificadas)	
Gases	$Gases(\%) = 3,52630 + 0,95957 \cdot X_1 - 0,87385 \cdot X_1^2 - 1,13921 \cdot X_2 + 0,53677 \cdot X_3$ <p style="text-align: right;">11.7</p>

Etileno	$Etileno(\%) = 0,25669 - 0,035617 \cdot X_1^2 - 0,078929 \cdot X_2 - 0,047128 \cdot X_3 + 0,133114 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,131053 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,079012 \cdot X_2 \cdot X_3$ 11.8
Propano	$propano(\%) = 0,047094 - 0,026313 \cdot X_1^2 - 0,059021 \cdot X_2 + 0,054077 \cdot X_2^2 + 0,011491 \cdot X_3 - 0,016163 \cdot X_3^2$ 11.9
Butano	$butano(\%) = 0,126724 - 0,037900 \cdot X_1^2 - 0,052576 \cdot X_2 + 0,022218 \cdot X_2^2 - 0,017813 \cdot X_3^2 - 0,024862 \cdot X_2 \cdot X_1 - 0,038639 \cdot X_2 \cdot X_3$ 11.10
CO	$CO(\%) = 2,716083 + 0,712828 \cdot X_1 - 0,776105 \cdot X_1^2 - 0,569102 \cdot X_2 + 0,538315 \cdot X_3$ 11.11
H₂	$H_2(\%) = 0,120844 - 0,038339 \cdot X_1^2 - 0,063600 \cdot X_2$ 11.12
Gasóleo Atmosférico	$G.Atmosférico(\%) = 0,939368 + 0,054527 \cdot X_1 - 0,062709 \cdot X_1^2 - 0,126265 \cdot X_2^2 - 0,045746 \cdot X_3^2 - 0,05799 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,077119 \cdot X_2 \cdot X_3$ 11.13
Gasóleo leve	$G.Leve(\%) = 16,49659 - 0,66975 \cdot X_1 + 0,83919 \cdot X_1^2 + 0,35729 \cdot X_2^2 + 0,21538 \cdot X_3^2 + 0,32603 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,32358 \cdot X_1 \cdot X_3$ 11.14
Gasóleo pesado	$G.Pesado(\%) = 27,65696 - 0,34432 \cdot X_1 + 1,03205 \cdot X_1^2 + 0,44406 \cdot X_2^2 - 0,40934 \cdot X_3 + 0,71426 \cdot X_1 \cdot X_2$ 11.15
Gasóleo super pesado	$G.Super.pesado(\%) = 51,36727 - 0,93156 \cdot X_1^2 + 1,21360 \cdot X_2 - 0,83102 \cdot X_2^2 - 1,26796 \cdot X_1 \cdot X_2$ 11.16
Conversão	$conversão(\%) = 16,01859 + 1,00961 \cdot X_1 - 2,52322 \cdot X_2 + 0,86852 \cdot X_2^2 + 0,85556 \cdot X_3 + 1,01152 \cdot X_1 \cdot X_2$ 11.17





Craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo via laser de CO_2

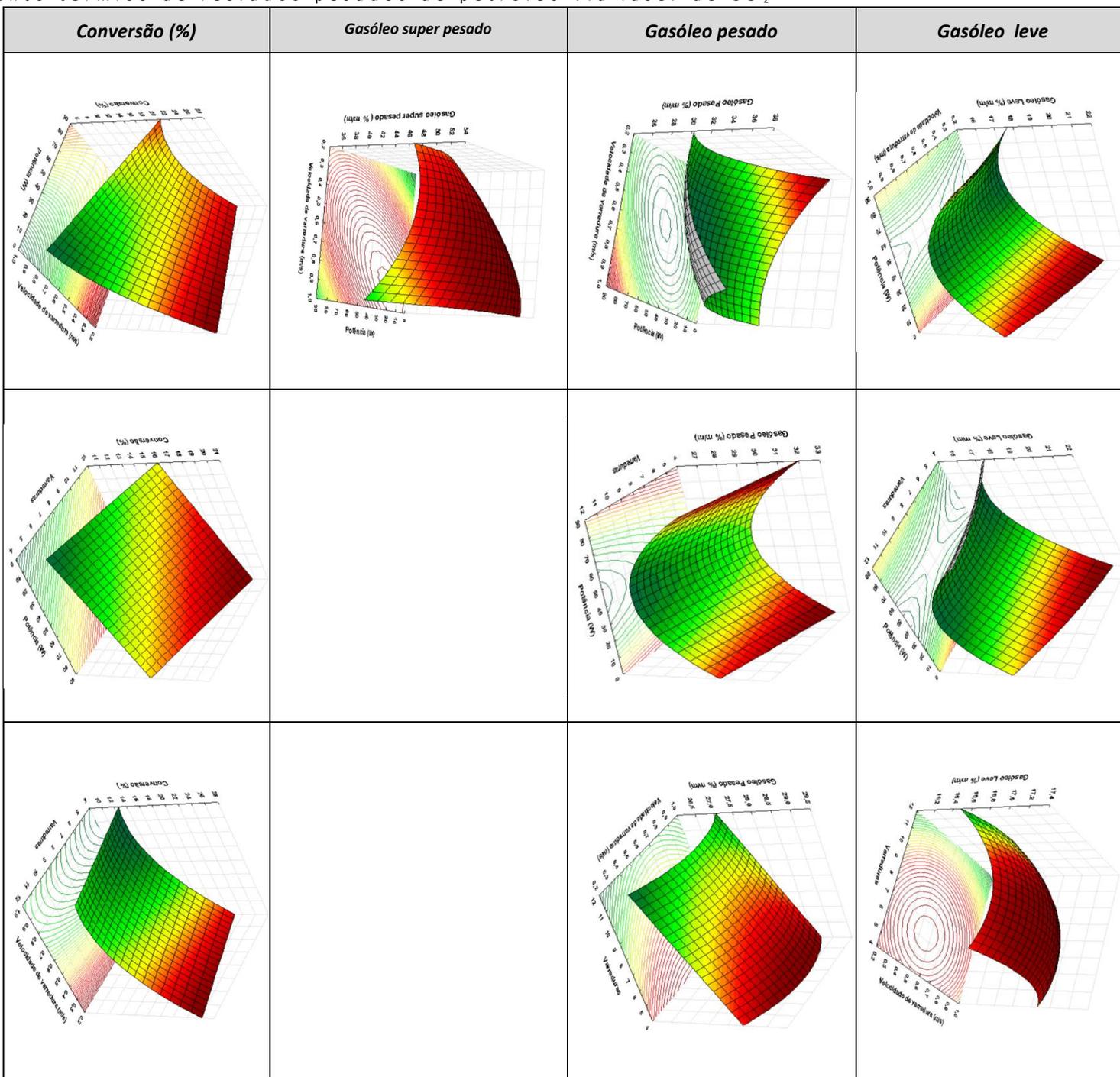
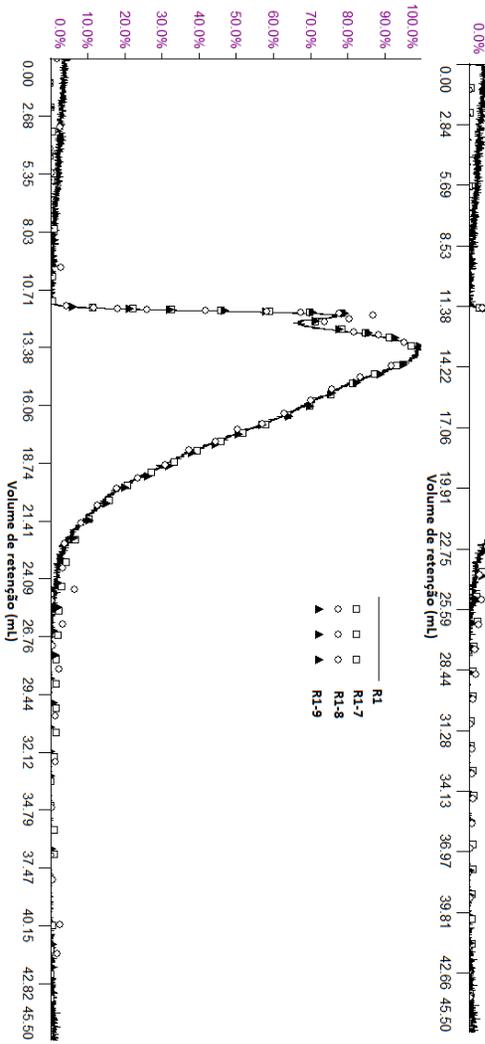
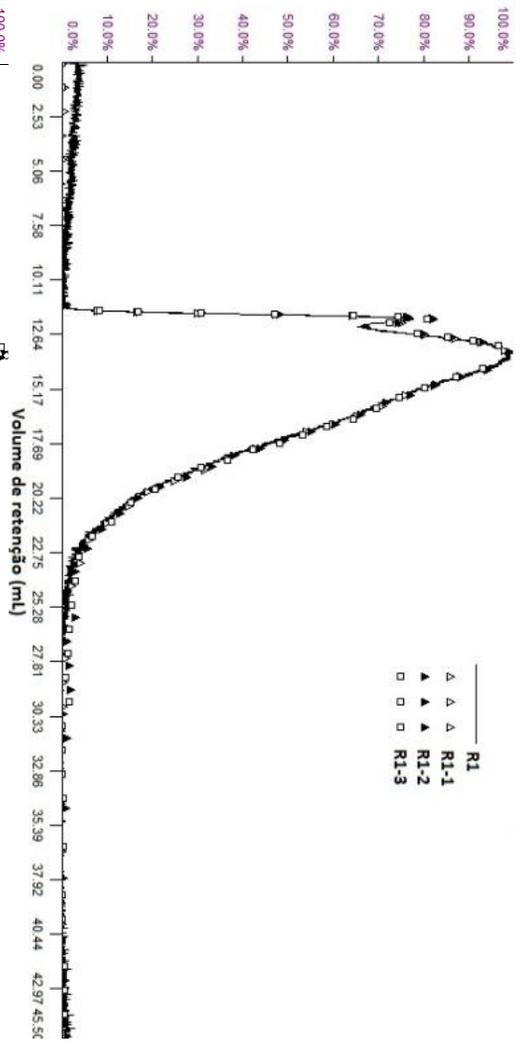


Figura 11.12 Superfícies de resposta de conversão do craqueamento completo

- *Caracterização coloidal: Distribuição da massa molar.*

A caracterização coloidal das amostras irradiadas do resíduo R1 permite avaliar em certa medida o processo de craqueamento térmico usando laser de CO₂. A distribuição da massa molar utilizando cromatografia por exclusão de tamanho (do inglês, SEC) com detector UV visível foi empregada neste caso. A metodologia experimental para a determinação da distribuição de massa molar é a mesma qual exposta no Capítulo 7.

A Figura 11.13 representa os cromatogramas obtidos por exclusão de tamanho para os diferentes produtos obtidos a diferentes condições de irradiação. Os cromatogramas encontram-se normalizados entre 0-100% para o sinal do UV visível (mV) para permitir uma melhor comparação com os segmentos de volume de retenção das curvas.



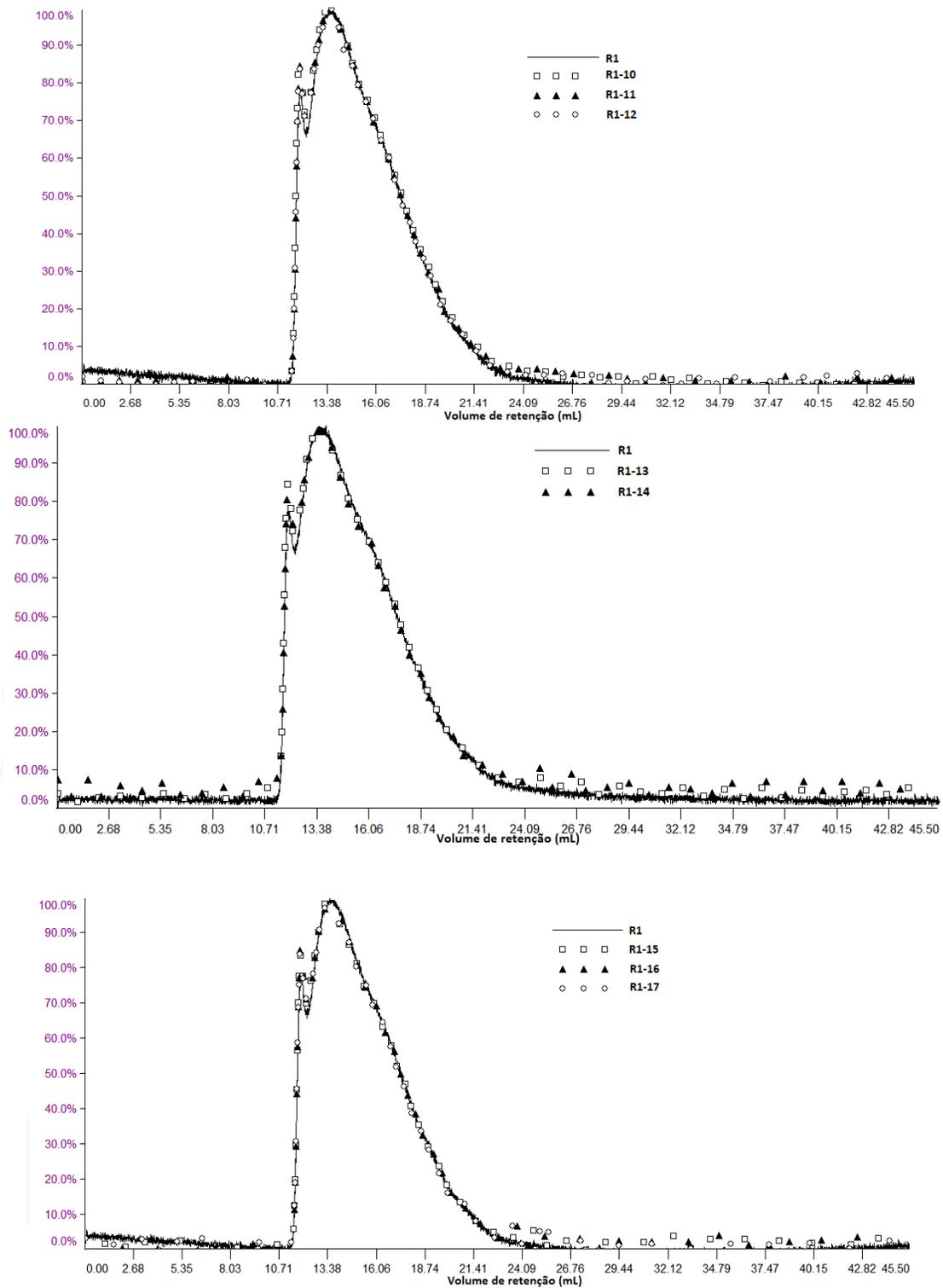


Figura 11.13 Cromatogramas SEC da fração líquida craqueada por radiação laser de CO₂ para o resíduo R1.

Os produtos da fração líquida craqueada por radiação laser foram analisados utilizando o método SEC para determinar a distribuição de massa molar. A Tabela 11.11 apresenta uma variação para valores de distribuição de massa molar. No caso da massa molar numérica média (Mn) valores entre 737 kg/kmol e 909 kg/kmol foram determinados, já valores da massa molar média ponderada (Mw) entre 2227 kg/kmol até 2574 kg/kmol foram encontrados. A massa molar Mn e Mw para tipos resinas e asfaltenos, correspondentes à integração do primeiro e segundo pico do cromatograma da Figura 11.13, respectivamente, são também reportados na Tabela 11.11. Massas molares Mn e Mw para tipo resinas encontram-se entre 616 – 876 kg/kmol e 1822-1995 kg/kmol, respectivamente. No entanto, massas molares Mn e Mw para tipo asfaltenos estão entre 11402 –12601 kg/kmol e 11688-12744 kg/kmol, respectivamente.

O teor de asfaltenos e o índice de polidispersidade (PID), já este último que indica o desvio da distribuição da massa molar da distribuição gaussiana de um composto homogêneo ideal (Tovar et al., 2012), foram também determinados. O teor de asfaltenos determinados pela integração das áreas dos picos do sinal de UV visível apresentou valores entre 4,01-5,76%.

Tabela 11.11 Caracterização coloidal da fração líquida craqueada por radiação laser de CO₂ do resíduo R1

Amostra /Ensaio	P (W)	V _s (m/s)	V	Distribuição de massa molar		Massa molar resinas		Massa molar dos Asfaltenos			PDI
				Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	Mn (kg/kmol)	Mw (kg/kmol)	Asfaltenos (%)	
R1	-	-	-	897	2411	861	1957	12436	12677	4,14	2,69
R1-1	17,50	0,40	6	894	2254	861	1921	11899	12052	4,36	2,52
R1-2	17,50	0,40	10	868	2227	836	1904	11898	12067	4,30	2,57
R1-3	17,50	0,80	6	882	2246	849	1908	11886	12058	4,24	2,55
R1-4	17,50	0,80	10	883	2293	849	1946	12154	12308	4,21	2,60
R1-5	65,50	0,40	6	909	2574	864	1938	11954	12260	5,76	2,83
R1-6	65,50	0,40	10	881	2366	843	1906	11893	12173	5,11	2,69
R1-7	65,50	0,80	6	868	2290	833	1893	11932	12193	4,86	2,64
R1-8	65,50	0,80	10	858	2282	824	1867	11575	11819	5,35	2,66
R1-9	1,14	0,60	8	889	2333	857	1995	12601	12744	4,01	2,62
R1-10	81,86	0,60	8	737	2295	726	1896	12078	12304	4,71	3,11
R1-11	41,50	0,26	8	854	2306	616	1822	11501	11812	5,12	2,70
R1-12	41,50	0,94	8	883	2328	847	1909	11818	12035	4,93	2,64
R1-13	41,50	0,60	5	878	2349	842	1901	11848	12089	4,84	2,68
R1-14	41,50	0,60	11	880	2255	876	1913	11533	11735	5,07	2,56
R1-15	41,50	0,60	8	859	2266	824	1850	11457	11745	5,34	2,64
R1-16	41,50	0,60	8	872	2294	835	1862	11524	11768	5,20	2,63
R1-17	41,50	0,60	8	881	2272	843	1857	11402	11688	5,51	2,58

Valores do índice de polidispersidade PDI entre 2,52-3,11 para todas as condições irradiadas foram encontrados. A amplitude da distribuição da massa molar pode ser caracterizada pelo índice de polidispersidade, ou seja, quanto mais homogêneas são as cadeias formadas, não importando a ordem de grandeza de Mw e Mn, mais o valor de PDI tende a 1,0. Porém, fica demonstrada para as amostras uma elevada concentração de compostos não voláteis e a uma elevada fração de compostos com uma estrutura complexa.

Esta caracterização prévia permite ver uma quebra de cadeias maiores convertidas em leves. O produto líquido R1-10 processado com a maior condição de potência (81,86 W) permitiu uma distribuição de massa molar numérica de 737 kg/kmol, valor menor em 160 unidades em comparação da amostra R1 (sem irradiar). No entanto, a amostra R1- 2 apresentou uma menor distribuição de massa molar ponderal ou mássica em 2227 kg/kmol em relação à amostra sem irradiar. A massa molar numérica das resinas teve uma diminuição notória de

aproximadamente 28% em relação a sua amostra inicial, indicando assim a presença de compostos mais leves (amostra R1-11). Este resultado indica o potencial da proposta de craqueamento térmico utilizando radiação via laser de CO₂ como uma nova alternativa na quebra de frações pesadas em produtos leves.

11.3 CONCLUSÃO

A técnica inovadora de craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo utilizando radiação via laser de CO₂, apresentou ser uma nova tecnologia com potencial para a produção de gases de craqueamento, gasóleo atmosférico e leve a partir de resíduos de vácuo. Um melhor arranjo da condição de operação do laser: potência, velocidade de varredura e número de varreduras de 41,5 W, 0,6 m/s e 8, respectivamente, reportou em até 10 vezes concentrar o teor da fração de gasóleo atmosférico e diminuir consideravelmente a fração de gasóleo pesado. A caracterização coloidal reportou a existência de uma quebra de hidrocarbonetos para certas condições de irradiação, obtendo uma diminuição da distribuição da massa molar média numérica e ponderal (Mn e Mw).

11.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barros, B. N., Scarminio, I. E., Bruns, R. E., *Planejamento experimental e otimização de experimentos*, 3ª ed., Editora UNICAMP, 1995.
- Bezergianni, S., Voutetakis, S. & Kalogianni, A. Catalytic hydrocracking of fresh and used cooking oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48,8402-8406. 2009.
- Jiménez-García, Gladys., Aguilar-López, Ricardo., Maya-Yescas, Rafael. The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment. *Fuel.* 90, 3531-3541, 2011.
- Plazas Tovar, Laura., Wolf Maciel, Maria Regina., Winter, Alessandra., Batistella, Cesar Benedito., Maciel Filho, Rubens., Medina, Carmen Lilian. Reliability-based optimization using surface response methodology to split heavy petroleum fractions by centrifugal molecular distillation process. *Separation science and technology*, 47, 1213-1233, 2012.
- Zaykina, R., Zaykin, Y., Mamonova, T., & Nadirov, N. Radiation thermal processing of high viscous oil from Karazhanbas field. *Radiation Physics and Chemistry* , 60, 211-221, 2001.

12. ESTIMATIVA DE BALANÇO DE ENERGIA E ESTUDO COMPARATIVO DO CONSUMO ENERGÉTICO.

12.1 CONSUMO ENERGÉTICO

A motivação neste Capítulo está em analisar e comparar a quantidade de energia necessária para quebrar uma massa igual de petróleo por dois diferentes métodos de craqueamento, craqueamento térmico convencional (CTC) e o craqueamento térmico por radiação via laser de CO₂ (CTR).

As reações existentes tanto pelo método convencional e o método de craqueamento por radiação são similares, mas a diferença está na etapa do consumo energético para levar à iniciação das reações em cadeia.

A energia consumida para a iniciação do craqueamento (E_1) em qualquer de suas duas formas seja por calor ou por energia de elétrons não muda a entalpia do produto, só precisa gerar a energia necessária para a ativação de radicais, na qual finalmente toda essa energia é transformada em calor. Adicionalmente, a entalpia é substituída ao produto só em uma segunda etapa desenvolvida em cadeia de ativação termicamente (E_2) se toda a matéria reagiu. Por conseguinte, E_1 é a energia necessária para gerar uma concentração inicial de radicais livres [R], sendo que E_1 é muito maior comparada com a técnica convencional de craqueamento térmico. Por isso, o consumo energético por radiação é menor comparado com o térmico devido a que a energia está se transferindo diretamente dentro das moléculas. Ou seja, E_1 para o craqueamento térmico convencional é maior devido ao aquecimento da massa total. Outra diferença está em que este último (craqueamento térmico) não consegue quebrar as moléculas em uma etapa primária devido a ter uma baixa energia em função molecular (Zaykin et al, 2003).

A seguir se apresentam as equações que foram utilizadas para a análise de consumo energético, Q_t :

$$Q_t = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad 12.1$$

Q_1 é o pré- aquecimento necessário para chegar à temperatura de craqueamento, 20°C até 478 °C. Para o caso de craqueamento térmico por laser só se precisou de um pré-aquecimento para facilitar o transporte do mesmo para dentro do reator, sendo de 20°C até 150°C.

$$Q_1 = \frac{C_p (T_2 - T_1)}{M_n} \quad 12.2$$

sendo M_n a massa molar média numérica do resíduo (kg/mol) e C_p é a capacidade calorífica específica (kJ/mol °C)

Q_3 é a energia consumida pelas reações endotérmicas de craqueamento e está representada a seguir:

$$Q_3 = \frac{\alpha E_2}{M_n} \quad 12.3$$

Na qual: α é o grau de conversão da fração de entrada que reagiu, E_2 (kJ/mol), é a energia de ativação calculada pelo método de Arrhenius, sendo dependente do grau de conversão, (Equação 6.10) e foi determinada no capítulo 6.

Q_2 é a energia absorvida em uma determinada massa m de entrada e a sua fonte de calor é oriunda do laser. Este tipo de energia encontra-se relacionada, primeiro pelo consumo de energia das reações iniciais de craqueamento que finalmente é transformado em calor (Q_4) e, segundo pela energia do laser a qual é dissipada em calor (Q_5).

$$Q_2 = Q_4 + Q_5 \quad 12.4$$

$$Q_4 = \frac{E_1 [R]}{\rho} \quad 12.5$$

sendo: E_1 é a energia de ativação para o início das reações tanto por craqueamento térmico assim como por radiação, sendo $E_1 = 4,186 \times 10^{-22}$ kJ/molécula (Zaykina et al., 1997), ρ é a densidade do resíduo (kg/m^3), $[R]$ (radicais/ m^3) e está relacionada com a quebra das ligações da seguinte forma (Zaykin et al, 2003):

$$[R] = \left(\frac{GP_d \times 10^{-2}}{K_1} \right)^{1/2} \quad 12.6$$

na qual: G é a radiação química de saída, (moléculas/100eV), P_d é a taxa de radiação absorvida ($\text{eV/m}^3 \cdot \text{s}$), K_1 é a constante de recombinação de radicais característicos para hidrocarbonetos (Polak & Topchiev, 1962), 3×10^{-19} $\text{m}^3/\text{molécula} \cdot \text{s}$). Conhecendo o valor de $[R]$ é possível estimar a partir de quantas moléculas se produz 1 radical da radiação.

A medida de radiação química, definida como o número de moléculas produzidas por 100 eV de irradiação consumida está representada assim:

$$G, \frac{\text{moléculas}}{100\text{eV}} = \frac{100eN_A W_r}{P_d M} \quad 12.7$$

sendo: N_A é o número de Avogadro, e é a carga do elétron e W_r é taxa inicial das reações de craqueamento (s^{-1}), sendo que estudos apresentaram que ela tem uma dependência com a taxa de absorção de radiação, P_d , a qual pode ser escrita aproximadamente assim (Zaykin et al., 2007):

$$W_r \cong P_d^{1/2} \quad 12.8$$

A energia oriunda do laser e dissipada em calor é:

$$Q_5 = \frac{P}{m} t_r \quad 12.9$$

sendo: P é a potência de irradiação (kJ/s) e t_r é o tempo total de irradiação (s).

No caso de concentração igual de radicais ativos tanto para o processo de craqueamento térmico convencional como por irradiação laser, pode ser estimada a temperatura de craqueamento necessária pelo método convencional para obter a mesma concentração de radicais ativos como no caso da técnica de irradiação, a partir da seguinte equação:

$$GP_d \times 10^{-2} = A[m_v] \exp\left(\frac{-E_1}{R_g T}\right) \quad 12.10$$

sendo: A é o fator de frequência (s^{-1}), determinado pela equação 6.9 no capítulo 6, m_v é a densidade molecular (moléculas/ m^3) e R_g é a constante universal dos gases ($1,38 \times 10^{-26}$ kJ/molécula.K).

12.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS

O estudo comparativo do balanço energético foi estimado a partir dos experimentos realizados no planejamento delineamento composto central rotacional do resíduo R1 (capítulo 11). Os cálculos apresentados na Tabela 12.1, reportam os termos para a concentração dos radicais por unidade de volume, a taxa de absorção de irradiação, o número de moléculas necessárias para produzir um radical e a temperatura estimada para que o processo de craqueamento térmico convencional produza a mesma quantidade de radicais ativos em comparação da técnica por radiação via laser de CO_2 .

Observou-se que para elevadas taxas de absorção (potências elevadas) a concentração de radicais é maior em comparação das outras. A maior concentração de radicais está presente no ensaio 10. Porém, quanto maior energia é absorvida pela amostra, menor número de moléculas é necessário para produzir um radical. Nesse caso é preciso de 786 moléculas para produzir um radical como aconteceu para o experimento 10.

Aplicando-se a tecnologia de craqueamento térmico convencional, uma temperatura de 1155,34 °C ,estimada pela Equação de Arrhenius (12.10), é requerida para obter a mesma concentração de radicais de $8,35 \times 10^{23}$ radicais/m³ obtidas pela técnica de craqueamento térmico por radiação via laser de CO₂, isso para o ensaio 10.

Tabela 12.1 Resposta para os termos de α , [R], [P_d] e comparação de [T_{CTC}=T_{CTR}] dos termos do balanço energético

Experimento	α	[R] (radical/m ³)	[P _d] (eV/m ³ *s)	[Nº moléculas/1 radical]	[T _{CTC} =T _{CTR}] (°C)
1	18,05	$5,68 \times 10^{23}$	$1,84 \times 10^{27}$	1156	1105,23
2	19,10	$5,68 \times 10^{23}$	$1,84 \times 10^{27}$	1156	1105,23
3	13,50	$5,68 \times 10^{23}$	$1,84 \times 10^{27}$	1156	1105,23
4	12,90	$5,68 \times 10^{23}$	$1,84 \times 10^{27}$	1156	1105,23
5	18,28	$7,90 \times 10^{23}$	$6,90 \times 10^{27}$	831	1147,88
6	17,51	$7,90 \times 10^{23}$	$6,90 \times 10^{27}$	831	1147,88
7	14,12	$7,90 \times 10^{23}$	$6,90 \times 10^{27}$	831	1147,88
8	19,05	$7,90 \times 10^{23}$	$6,90 \times 10^{27}$	831	1147,88
9	13,08	$2,87 \times 10^{23}$	$1,20 \times 10^{27}$	2288	1024,64
10	18,11	$8,35 \times 10^{23}$	$8,62 \times 10^{27}$	786	1155,34
11	25,21	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
12	12,63	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
13	14,50	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
14	18,70	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
15	17,14	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
16	15,39	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84
17	16,84	$7,05 \times 10^{23}$	$4,37 \times 10^{27}$	932	1132,84

A Tabela 12.2 reporta o estudo comparativo do consumo energético entre o craqueamento térmico convencional e o craqueamento térmico por radiação laser. Na primeira etapa de comparação, representada pelo consumo de energia para o pré-aquecimento da amostra de petróleo (Q_1), o craqueamento térmico convencional vai precisar de um consumo maior devido a precisar aquecer desde a temperatura ambiente até a T_{crack} . No entanto, o craqueamento térmico por radiação via laser do CO_2 requereu somente o aumento da temperatura ambiente até 150°C , temperatura necessária para obter uma melhor fluidez do resíduo pesado de petróleo (homogeneização da amostra sobre a superfície da peça metálica do reator). No processo por craqueamento térmico por radiação laser a amostra alcança elevadas temperaturas em milésimos de segundo.

A segunda etapa (Q_2) de comparação faz ênfase à energia necessária para dar início às reações de craqueamento. No caso de CTC foi estimado aquecimento da amostra desde a T_{crack} até uma temperatura de 650°C e já para o CTR foi calculado a partir das Equações 12.4-12.9. Porém, o sistema CTR apresentou ser mais eficiente em comparação do CTC. Neste caso, é possível observar a grande diferença entre os valores de energia para dar início às reações de craqueamento, diferença de aproximadamente 250 kJ/kg para todas as condições de irradiação.

A terceira etapa (Q_3) está relacionada com as reações endotérmicas dentro do resíduo, e são totalmente independentes do sistema CTC ou RTC, porém sua medida é igual para os dois processos. Finalizando, uma última etapa (E_d), envolve a energia dissipada uma vez finalizado o processo de craqueamento, representado pelo resfriamento até a temperatura ambiente.

Tabela 12.2 Estudo comparativo do consumo de energia para o craqueamento térmico convencional e craqueamento térmico por radiação via laser de CO₂ para o resíduo de vácuo R1

(kJ/kg)	TC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Q ₁	697,4	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5	323,5
Q ₂	261,9	1,06	1,60	0,65	0,92	3,39	5,43	1,86	2,88	0,17	3,75	4,27	1,40	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Q ₄	-	0,24	0,24	0,24	0,24	0,34	0,34	0,34	0,34	0,12	0,36	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Q ₅	-	0,82	1,36	0,41	0,68	3,05	5,09	1,53	2,54	0,05	3,39	3,97	1,10	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
Q ₃	90,3	90,3	83,3	71,4	70,2	81,5	79,8	72,7	83,1	70,5	81,1	96,2	69,5	73,5	82,4	79,1	75,4	78,4
E _d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	959,4	324,5	325,0	324,1	324,4	326,9	328,9	325,3	326,3	323,6	327,2	327,7	324,9	324,6	324,6	324,6	324,6	324,6

12.3 CONCLUSÃO

O balanço energético para o processo de craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo utilizando irradiação laser de CO₂ reportou ser mais eficiente no consumo energético em comparação do craqueamento térmico convencional. Sua contribuição no que se refere a transferência de energia é que a energia é diretamente transferida para as moléculas no caso do craqueamento a laser. Este processo alternativo apresentou-se ser mais vantajoso especialmente na energia para a iniciação das reações em cadeia de craqueamento.

12.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Topchiev, A., & Polak, L. Hydrocarbon radiolysis. *Academic Science Publishers* , 208, 1962.

Zaykin, Y., & Zaykina, R. *Patente Nº WO 2007/070698 A2*. Opelika, Alabama-United States, 2007.

Zaykina, R.F., Zaykin, Y., Nadirov, N.K. Mechanism and kinetics of Tengiz oil heavy fraction radiation and thermal cracking. *Oil and Gas of Kazakhstan*. 83-89, 1997.

Zaykin, Y., Zaykina, R., Mirkin, G. On energetics of hydrocarbon chemical reactions by ionizing irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* , 67, 305-309,2003.

13. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

13.1 CONCLUSÃO GERAL

(conclusões específicas constam no final de cada capítulo)

Foi feita uma revisão bibliográfica envolvendo conceitos do petróleo, desde sua complexa composição até as diferentes técnicas de separação, especificamente, craqueamento térmico e catalítico. Além disso, fez-se uma revisão dos trabalhos acerca do processamento para diferentes tipos de óleos utilizando a técnica de craqueamento térmico por radiação, técnica não-convencional. Neste ponto, foi evidenciada a proposta dessa Tese como tema inédito, sendo assim um diferencial importante para essa área de pesquisa.

A caracterização dos resíduos pesados (R) e resíduos super pesados (R1-R5) de um petróleo brasileiro fez parte desta Tese. Propriedades físico-químicas (densidade, massa molar e grau API) e termofísicas (capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica) foram determinadas por diferentes técnicas. A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para determinar as propriedades termofísicas, assim como os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação). Os dados experimentais das propriedades termofísicas foram correlacionados fazendo-se uso da metodologia da termodinâmica contínua. A abordagem computacional por termodinâmica contínua para a capacidade calorífica, entalpia e condutividade térmica mostraram 2.15, 1.15 e 2.67 % de desvio médio, respectivamente. Por outro lado, os parâmetros cinéticos foram determinados por três diferentes métodos, apresentando diferença nos valores devido aos efeitos da compensação cinética. Porém, foi estudado o efeito da compensação cinética pelo método de FWO, encontrando assim a dependência da energia de ativação com o grau de conversão e do fator pré-exponencial com a energia de ativação. Os resultados das propriedades termofísicas, assim como os parâmetros cinéticos, foram empregados como parâmetros de entrada no balanço de energia, bem como na simulação do processo térmico.

A determinação da composição e a distribuição da massa molar dos resíduos também fizeram parte da caracterização da matéria prima e de seus produtos obtidos pela proposta

inédita de craqueamento térmico por laser de CO₂. A técnica de exclusão de tamanho (SEC/GPC) reportou valores de distribuição de massa molar média (M_n) para os resíduos em geral de 897-1578 kg kmol⁻¹, e massa molar média (M_w) de 2412-3645 kg kmol⁻¹. No caso de asfaltenos, massas molares médias (M_n) e (M_w) com valores de 12245-12468 kg kmol⁻¹ e 12581-12802 kg kmol⁻¹ foram determinadas para os resíduos do petróleo ETA. A análise SEC/GPC para a determinação da distribuição da massa molar de frações pesadas de petróleo apresentou ser um método eficiente, confiável e prático. Por outro lado, a caracterização composicional foi feita por cromatografia gasosa HT-SimDis, obtendo-se satisfatoriamente a distribuição AEBP e o grau de abundância de hidrocarbonetos presentes em frações pesadas e super pesadas de petróleo, assim como os produtos obtidos em processos de conversão e separação.

Em relação à câmara de reação, um novo sistema de reator craqueamento a laser foi projetado, dimensionado e construído com a finalidade de reduzir por completo fugas dos gases de reação e reduzir o erro na quantificação das amostras, tanto da fase gasosa como na fase líquida.

De acordo com os resultados obtidos na simulação em relação à transferência de calor dentro da amostra irradiada, a análise estatística da simulação reportou que para todos os resíduos, as melhores faixas de operação para os parâmetros do laser foram 30-50 W, 0,4-0,8 m/s e 4-8 para a potência, velocidade de varredura e varreduras, respectivamente. Além disso, foram descritas as equações dos modelos para cada resposta em função dos fatores estudados, resposta dos três pontos de temperatura (T_1, T_2 e T_3). No entanto, no caso particular do resíduo super pesado R1, para as resposta da temperatura no ponto central do laser (T_1) e temperatura no ponto de penetração do laser (T_2), foi definido um único conjunto de condições através da superposição das curvas de contorno para atingir as duas de forma simultânea. Por conseguinte, chegou-se à melhor faixa de operação da potência, velocidade de varredura e numero de varreduras de 30-40 W, 0,6-0,7 m/s e 8-9, respectivamente.

Portanto, com os resultados obtidos da simulação foi realizado uma série de experimentos para o resíduo pesado (R) e o resíduo super pesado (R1). No caso do resíduo R, foi observado de acordo com os dados obtidos da cromatografia SimDis que a fração de gásóleo atmosférico teve uma diminuição notória de aproximadamente 72,7% em relação à sua amostra inicial (sem irradiar). Em relação ao gásóleo leve (340-450°C), um ganho significativo em uma média para os diferentes ensaios realizados de aproximadamente 9,4%. Além disso, um bom resultado foi obtido na fração do gásóleo pesado de resíduo de vácuo (450-540°C) conseguindo uma diminuição em uma média aproximada de 5,2%.

Por outro lado, o resíduo R1 apresentou um ganho significativo da fração atmosférica e leve, concentrando-a 10 e 2 vezes a mais em relação a sua amostra inicial, respectivamente. A fração de gásóleo pesada foi minimizada em até duas vezes menos que a amostra inicial. Porém, na busca pelas melhores condições de irradiação que favoreça um ganho na produção das frações mais leves e uma diminuição da fração pesada, a presente proposta apresenta um ponto ótimo das condições de irradiação, operando o laser a uma potência de 41,5 W, velocidade de varredura 0,6 m/s e com um número de varreduras de 8. A caracterização coloidal reportou a existência de uma quebra de hidrocarbonetos para certas condições de irradiação, obtendo uma diminuição da distribuição da massa molar média numérica e ponderal (M_n e M_w). O produto líquido processado com a maior condição de potência (81,86 W) permitiu uma distribuição de massa molar numérica de 737 kg/kmol, valor menor em 160 unidades em comparação da amostra R1 (sem irradiar). Porém, a massa molar numérica das resinas teve uma diminuição notória de aproximadamente 28% em relação a sua amostra inicial, indicando assim a presença de compostos mais leves.

Ao se comparar os resultados obtidos da técnica inédita de craqueamento com as técnicas convencionais em relação ao grau de conversão, uma máxima conversão foi obtida em aproximadamente 25,2%, próxima ao que pode ser um resultado de grau de conversão para viscorredução. Este resultado indica o potencial da proposta de craqueamento térmico

utilizando radiação via laser de CO₂ como uma nova alternativa na quebra de frações pesadas em produtos leves.

Finalmente, o balanço energético para o processo de craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo utilizando irradiação laser de CO₂ reportou ser mais eficiente no consumo energético em comparação ao craqueamento térmico convencional. Sua contribuição no que se refere à transferência de energia, é que a energia é diretamente transferida para as moléculas no caso do craqueamento a laser. Este processo alternativo apresentou-se mais vantajoso, especialmente na energia para a iniciação das reações em cadeia de craqueamento.

13.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos estudos advindos dos experimentos e especificamente no grau de conversão, pode-se propor o *scale up* da técnica com a finalidade de viscorredução em poços de óleo pesados com a finalidade de facilitar a sua exploração e seu transporte para as seguintes unidades de processamento.

Além disso, com os dados obtidos dos diferentes tipos de caracterizações feitas nesta Tese, sugere-se explorar mais a simulação do processo em relação à seletividade dos produtos (simulação com fluido dinâmica tendo em conta reação química). Por outro lado, pode-se ter em consideração uma simulação detalhada do laser fazendo varredura (explorar metodologia de deformação de malha), tomando assim o resíduo completo e não só um ponto de estudo (tipo pulsado).

Estudar o efeito de outros diferentes tipos de laser, tipo laser de fibra ótica de CO₂, avaliando o desempenho na exploração *in-situ* para diferentes tipos de óleos.

APÊNDICE A

Composição dos padrões para as curvas de calibração da análise de gases

Padrão/Certificado	Componentes	%mol/mol
1/40817108	Monóxido de Carbono	44,74
	Hidrogênio	35,26
	Dióxido de Carbono	14,96
	Metano	4,551
	Etano	0,488
2/40802124	Dióxido de Carbono	50
	Monóxido de Carbono	14,99
	Metano	11,19
	Hidrogênio	6,05
	Butano	4,982
	Etileno	5,029
	Propano	3,975
	Etano	3,019
3/40804158	Hidrogênio	59,85
	Monóxido de Carbono	25,06
	Dióxido de Carbono	5,009
	Metano	3,036
	Propano	3,002
	Etileno	3,032
	n-Butano	1,01