

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLANTA PILOTO DE
DESASFATAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA VALORAÇÃO
DE PETRÓLEOS PESADOS E ESTUDO DO PROCESSO
DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS**

Autora: Florencia Wisnivesky Rocca Rivarola

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2009

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

R581d Rocca Rivarola, Florencia Wisnivesky
Desenvolvimento de uma planta piloto de
desasfaltação supercrítica para valoração de petróleos
pesados e estudo do processo de agregação dos
asfaltenos / Florencia Wisnivesky Rocca Rivarola. --
Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Minerais pesados. 3. Asfalto. 4.
Luz - Espalhamento. I. Maciel, Maria Regina Wolf . II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of a supercritical extraction pilot plant for
upgrading of heavy oils and Study of the asphaltene
aggregation process

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Heavy minerals, Asphaltene, Light
scattering

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paulo de Tarso Vieira e Rosa, César Benedito
Batistella

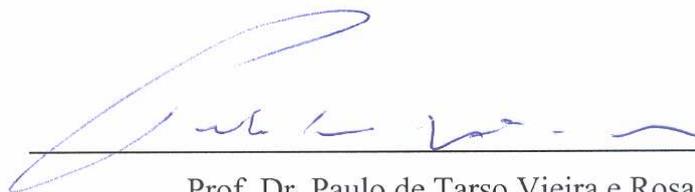
Data da defesa: 14/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Florencia Wisnivesky Rocca Rivarola e aprovada em 14 de Dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel
(Orientadora)

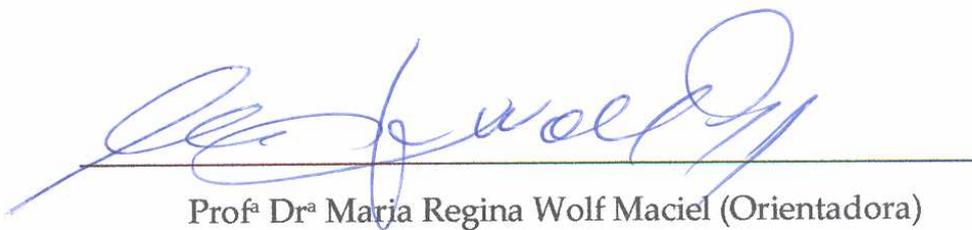


Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa
(Examinador)



Dr. César Benedito Batistella
(Examinador)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel pelo apoio, ajuda e orientação nos momentos de dúvidas e incertezas. Agradeço por ter me confiado uma proposta de trabalho desafiadora e interessante e por me incentivar a crescer sempre.

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pelo incentivo e presença constantes.

À Lilian Carmen Medina, pelo desenvolvimento do projeto e a oportunidade de me permitir fazer parte de uma grande pesquisa.

À PETROBRAS e em especial ao grupo do CENPES, pela disponibilidade em fornecer dados e informações necessárias e pelo conhecimento que me passaram nestes anos.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível realizar este trabalho.

Ao Batistella, pelas sugestões e comentários que ajudaram a compor este trabalho.

Ao Prof. David A. Weitz, da Harvard University, por me receber em seu laboratório e deixar a minha disposição todos os recursos existentes na instituição.

Ao Rutesh Shah, por me guiar em meus estudos sobre agregação dos asfaltenos, sempre me apoiando e me incentivando a tentar novos experimentos.

Ao Evangelos Gatzogiannis, do Center for Nanoscale Systems (Harvard), por toda ajuda nos experimento com CARS e por me ensinar tudo o que sabe sobre a técnica.

A todos do Weitzlab, pelos desafios que propuseram, que me fizeram crescer como pesquisadora e me ensinaram muito sobre o mundo e novos pontos de vista.

À todos da Schlumberger – Doll, Boston. Em especial ao Lukasz Zielinski, Martin Hürlimann, Austin Boyd, Pabitra Sem, Ballard Andrews e Oliver Mullins, por compartilharem seus conhecimentos comigo e por sempre terem as portas abertas.

A todos do LOPCA/LDPS, por fazer do laboratório um ambiente produtivo e incentivador.

À Erika, principalmente pela amizade. Agradeço toda a ajuda, por estar sempre disposta a resolver os problemas e complicações tão presentes no decorrer do trabalho. Por estar sempre me incentivando e não permitir que eu me desanimasse com as tribulações. Pelas brincadeiras e descontrações. Sem seus esforços esta dissertação seria diferente.

Às minhas amigas Alessandra e Melina, pela amizade que construímos ao longo destes anos. Pelas discussões e sugestões que tanto ajudaram a resolver as dúvidas e incertezas que apareceram.

À Paulinha, pela amizade e por ter ajudado tanto na fase final desta tese com seus comentários e sugestões.

Ao Fernando, por todo amor, carinho, apoio e incentivo. Agradeço por fazer minha vida mais feliz a cada dia e por ter me ajudado a abrir as portas para o mundo, mudando também o rumo deste trabalho.

À Mariana, minha irmã, por me entender de uma forma única. Agradeço por acompanhar meu trabalho com seu apoio incondicional e por sempre encontrar as palavras para me ajudar nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos Diego e Esteban, pelo amor, apoio e proteção que fazem minha vida completa. Ao Esteban, pelas notícias e momentos de descontração em meio às preocupações de cada dia. Ao Diego pelas conversas e por acompanhar meu trabalho com interesse e amor.

À Sofia, pela alegria que dá à vida e por me mostrar as maravilhas do descobrimento do mundo.

Aos meus Pais, Ana e Daniel, pela vida. Agradeço por todo amor e apoio, que com seu interesse me ajudaram a crescer em minha pesquisa e na vida. E por ensinarem a ter valor e procurar firme!

Resumo

Os asfaltenos são macromoléculas aromáticas complexas, que apresentam estrutura que varia de acordo com o local de extração do óleo. Esta fração tem sido muito estudada pela indústria de petróleo, não apenas por sua contribuição às propriedades do óleo cru, mas também pelos problemas associados a sua agregação e precipitação. Com isso, foram desenvolvidos novos processos para valoração de petróleos pesados, que recuperam os asfaltenos, obtendo também óleo lubrificante. Neste trabalho foi estudado um dos processos para valoração de petróleos pesados, que utiliza fluidos supercríticos para a desasfaltação e produção de óleo lubrificante. Este processo foi estudado a partir de duas abordagens. A primeira abordagem foi o desenvolvimento de uma planta piloto de desasfaltação supercrítica, no qual o projeto de uma planta piloto construída foi adequado para o uso com petróleo. Este comissionamento foi assistido por simulações do processo realizadas em um software de simulação, no qual as variáveis de processo foram avaliadas em termos de sua influência no desempenho. Diversos testes foram feitos na planta piloto com frações pesadas de petróleos brasileiros, onde as condições operacionais foram avaliadas para a constatação das modificações de projeto necessárias. Uma vez concluída a primeira etapa, foi feita uma segunda abordagem para o processo, que representou o estudo do mecanismo de agregação e precipitação dos asfaltenos, que corresponde à primeira etapa do processo de desasfaltação. Este mecanismo foi avaliado com experimentos utilizando espalhamento de luz dinâmica, para quantificar a variação do tamanho das partículas de asfalto com o tempo, em amostras preparadas com solventes orgânicos. Como complementação para este estudo, foi utilizada a Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente para obter imagens das partículas de asfalto no processo de agregação. Estes dados são de extrema importância, uma vez que ajudam a entender melhor o mecanismo de agregação dos asfaltenos, que ainda permanece como um grande problema sem solução na indústria de petróleo e permitem o estudo e avaliação do processo de extração supercrítica para o melhor aproveitamento dos petróleos brasileiros na indústria.

Abstract

Asphaltenes are complex aromatic macro-cycle molecules, with a molecular structure that varies depending on the origin of the crude oil. Apart from their contribution to the properties of petroleum, the study of the asphaltic fraction has become more important, due to the problems encountered during petroleum processing caused by asphaltene precipitation, which causes pipe clogging and catalyst deactivation. Associated with the problems related to the presence of asphaltenes, the petroleum industry developed new processes for upgrading of heavy oils and residues, designed for recovering asphaltenes and lube oil from that mixture. The Residuum Oil Supercritical Extraction (ROSE™) process is the premier deasphalting technology available in industry. This process extracts high-quality deasphalted oil (DAO) and asphaltenes from atmospheric or vacuum residues and other heavier feedstocks. In this work the extraction of asphaltenes from oil was assessed using two different approaches. The first one was the installation and commissioning of a supercritical deasphalting pilot plant, assisted by simulations using a process simulation software and a thermodynamic study of the system comprised of deasphalted oil, asphaltenes and the solvent. The second approach was the use optical strategies to analyze and model asphaltene aggregation, which is the first step of the supercritical dealphalting process. The first optical technique used was dynamic light scattering (DLS), which gave information such as to study and describe the kinetics of asphaltene aggregation in aromatic solvents, at different temperatures. Associated with the DLS results, CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) images were acquired with different solvents, and allowed an evaluation of the behavior of asphaltenes while they aggregate. These results are very important, once they provide insightful information on the asphaltene aggregation mechanism that still remains as a great unsolved problem in the petroleum industry, allowing it to be controlled in order to reduce problems related with asphaltene precipitation in oil transport and processing and improving the performance of heavy oils upgrading processes.

Sumário

Abstract	vi
Capítulo 1 Introdução	xi
1.1 Escopo e Organização da dissertação	2
Capítulo 2 Revisão bibliográfica	5
2.1 Extração Supercrítica.....	8
2.1.1 Processo Solexol.....	13
2.1.2 Processo Rose	14
2.1.3 Processo de Desasfaltação a Propano Líquido	15
2.2 Análise SARA.....	21
2.2.1 Asfaltenos.....	24
2.2.2 Agregação dos Asfaltenos.....	25
2.3 Equilíbrio de fases a altas pressões	28
2.3.1 Diagrama de fases de misturas soluto-fluido supercrítico.....	34
2.3.2 Equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias	35
2.3.3 Imiscibilidade Líquido-Líquido de misturas binárias	37
2.3.4 Classificação de sistemas binários.....	37
2.4 Equações de Estado e Estrutura da PSRK	41
2.4.1 Equação de Van der Waals	42
2.4.2 Equação de Redlich – Kwong	44
2.4.3 Regras de Mistura	47
2.4.4 Equação de estado PSRK.....	49
Capítulo 3 Método de Espalhamento de Luz Dinâmica e Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS)	53
3.1 Difração de Luz Dinâmica.....	53
3.1.1 Equação de Stokes – Einstein.....	54
3.2 Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS)	55
3.2.3 Parâmetros para o laser usado em CARS	63
Capítulo 4: Materiais e Metodologia	65
4.1: Equipamento: Descrição da planta piloto	65
4.1.1: Vaso Pulmão	66
Figura 4.2: Imagem esquemática do vaso pulmão com descrição de seus componentes.....	67
4.1.2 Vaso Extrator	67
4.1.3 Vaso Separador (Ciclone)	69
4.1.4 Bombas Pistão Para os Solventes	70
4.1.5 Sistema de Refrigeração	72
4.1.6 Instrumentação	72
4.2 Procedimentos.....	74
4.2.2 Procedimentos de Partida da Unidade.....	76
4.2 Modo de Operação.....	78

4.3 Solventes Utilizados	79
4.4 Caracterização Do Resíduo De Petróleo α Utilizado	80
4.4.1 Densidade ($^{\circ}$ API) e Densidade Relativa (a 20/4 $^{\circ}$ C).....	80
4.4.2 Ponto de Fluidez.....	80
4.4.3 Resíduo de Carbono	81
4.4.4 Asfaltenos.....	81
4.4.5 Nitrogênio Básico	81
4.4.6 Nitrogênio Total	82
4.4.7 Número de Acidez Total	82
4.4.8 Análise SARA.....	82
4.4.9 Análise de Metais.....	83
4.5 Caracterização do Resíduo 400 $^{\circ}$ C ₊ do Petróleo α	83
4.6 Obtenção dos Diagramas Ternários no Simulador ASPEN	87
4.6.1 Definição dos Componentes da Mistura.....	87
4.6.2 Construção dos Diagramas no Simulador	91
4.7 Método de Difração de Luz.....	92
4.7.1 Espalhamento de Luz Dinâmica.....	92
4.7.2 Descrição dos Experimentos	95
4.8 Metodologia para Microscopia CARS.....	98
4.8 Sistema e Preparação das amostras	100
Capítulo 5 Resultados da Simulação do Sistema Óleo –Solvente – Asfalteno e da Planta Piloto de Desasfaltação	103
5.1. Estudo Preliminar Da Planta Piloto Usando Simulador De Processos.....	103
5.2.1 Resultados da simulação da planta virtual	117
Capítulo 6 Instalação, Comissionamento e Testes Iniciais na Planta Piloto de Desasfaltação Supercrítica.	125
6.1 Instalação e Verificações Iniciais	125
6.2 Testes Iniciais na Planta Piloto	126
6.2.2 Resultado dos Testes em Branco	127
6.2.3 Primeiro Teste com Resíduo de Vácuo.....	131
6.3 Teste com Óleo de Palma.....	134
6.4 Bomba do tipo booster para multiplicação de pressão (1:100).....	137
6.5 Resultados dos testes iniciais realizados com a bomba pneumática.....	142
6.6 Teste com o petróleo α (nome fantasia).....	144
Capítulo 7 Estudo da Agregação dos Asfaltenos Usando DLS e CARS.....	149
7.1 Resultados das Medidas de Viscosidade	149
7.2 Resultados dos experimentos de DLS para asfaltenos em solventes orgânicos	157
7.2 Resultados das Imagens de Agregação dos Asfaltenos usando CARS.....	184
7.2.2 Imagens das ligações duplas aromáticas.....	186
7.2.2 Imagens das ligações CH ₂ alifáticas.	189
Capítulo 8: Conclusões e Sugestões	193
8.1 Conclusões do Equilíbrio de fases do sistema ternário	193
8.2 Conclusões da Simulação da Planta Piloto de Desasfaltação Supercrítica	194
8.3 Resultados da Instalação e Comissionamento da Planta Piloto	194
8.4 Resultados Obtidos do Estudo da Agregação dos Asfaltenos	195

8.5 Sugestões	196
Referências Bibliográficas	198
Anexo I.....	213
Anexo II.....	218

Nomenclatura

Abreviações

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAC	Critical Aggregation Concentration
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Scattering
CMC	Critical Micelle Concentration
CNS-Harvard	Center for Nanoscale Systems – Harvard University
DAO	Deasphalted Oil
DLS	Dynamic Light Scattering
EoS	Equation of State
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GPC	Gas Permeation Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrared
LC	Liquid Chromatography
LOPCA	Laboratório de Otimização Controle e Automação
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics
NIR	Near Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP	Neutro Pesado
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PR	Peng Robinson
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
RI	Refraction Index
RK	Redlich Kwong

RLAM	Refinaria Landulpho Alves
ROSE	Residuum Oil Supercritical Extraction
RSO	Razão Solvente Óleo
SARA	Saturados Aromático Resinas Asfaltenos
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SOP	Standard Operational Procedure
SRK	Soave Redlich Kwong
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente
TLC	Thin Layer Chromatography
TLC-FID	Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detector
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient
UV	Ultravioleta
VOC	Volatile Organic Compounds
VPO	Vapor Pressure Osmometry

Letras Latinas

f	Fugacidade
g^E	Energia Livre de Gibbs em Excesso
k_B	Constante de Boltzmann
L – L	Líquido – Líquido
L – L – V	Líquido – Líquido – Vapor
L – SCF	Líquido – Fluido Supercritico
L – V	Líquido – Vapor
P	Pressão
P_C	Pressão Crítica
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura
T_B	Temperatura de Ebulição
T_C	Temperatura Crítica

T_R	Temperatura Reduzida
Z	Fator de Compressibilidade

Letras Gregas

ΔP	Varição da Pressão
Λ	Parâmetro da Regra de Mistura Holderbaum Gmehling
δ	Parâmetro de interação ajustável
φ	Coefficiente de Fugacidade
η	Viscosidade
λ	Parâmetro da equação de estado cúbica
v	Volume molar
ω	Fator acêntrico

Subscrito

i	Componente i da mistura
j	Componente j da Mistura
c	Propriedade Crítica
R	Propriedade Reduzida

Sobrescrito

E	Excesso
V	Propriedade de Vaporização

Capítulo 1 Introdução

Petróleos crus são fluidos multicomponentes complexos, que possuem diferentes propriedades, como de soluções moleculares ou de soluções coloidais dependendo de sua origem.

Os asfaltenos são a fração mais pesada do petróleo e devido às suas características moleculares ainda indefinidas e propriedades pouco descritas, é uma das frações mais pesquisadas. A polaridade e complexidade de sua estrutura determinam a viscosidade, bem como o comportamento reológico não – Newtoniano do petróleo cru, particularmente, em petróleos pesados, nos quais a fração asfáltica é maior.

A fração asfáltica é considerada a menos valiosa dentre as frações do petróleo, além disso, está associada a uma série de problemas na exploração, refino e processamento do óleo cru.

Devido ao fato de que os asfaltenos aumentam a viscosidade do petróleo, sua presença em excesso, dificulta a exploração e transporte do óleo cru. No refino, a alta resistência dos asfaltenos ao craqueamento faz com que ocorra a redução no rendimento dos destilados.

Contudo, muitas das características indesejadas dos asfaltenos, podem se tornar desejáveis dependendo da aplicação visada. Um exemplo disso é o uso do asfalto para revestimento de estradas. Para esta aplicação, a resistência reológica, adesão e o fato dos asfaltenos serem bioinertes, fazem desta fração uma opção vantajosa para esta aplicação. No caso da aplicação na própria indústria de petróleo, as propriedades dos asfaltenos os tornam uma boa alternativa para o uso em fluido de perfuração.

Diante do panorama aberto pelas questões relacionadas aos asfaltenos, se faz necessário o desenvolvimento de processos que possam separar de forma eficiente a fração asfáltica, evitando os problemas causados pela sua presença no processamento do petróleo, porém permitindo à indústria usufruir das vantagens associadas às suas propriedades.

A indústria de petróleo tem desenvolvido diversas técnicas para a valoração de petróleos e resíduos pesados, que atualmente não tem uso, mas apresentam um grande potencial em termos de produtos. O processo de extração com fluido supercrítico é uma alternativa vantajosa aos processos de separação usuais, que apresentam problemas de rendimento na presença de asfaltenos. Esta técnica está sendo cada vez mais estudada para a aplicação na valoração de frações pesadas de petróleo, com a qual é possível obter produtos com baixa viscosidade e alto valor agregado, utilizando uma tecnologia não poluente.

Associado ao desenvolvimento de novas tecnologias está o estudo mais aprofundado do mecanismo de agregação e precipitação dos asfaltenos, que corresponde à principal etapa do processo de desasfaltação supercrítica. A agregação dos asfaltenos é um fenômeno complexo que, apesar do grande número de pesquisas que tentam modelá-lo, ainda persistem muitas controvérsias a respeito de sua natureza e força motriz. Com isso, se faz necessária a continuação de estudos que apresentem resultados no sentido de elucidar as questões relacionadas às propriedades dos asfaltenos, de forma a tornar os novos processos mais eficientes.

1.1 Escopo e Organização da dissertação

Tendo em vista o contexto apresentado, esta dissertação de mestrado visa contribuir com o desenvolvimento do processo de extração com fluido supercrítico, através do desenvolvimento de uma planta piloto, para a aplicação na valoração de frações pesadas de petróleo e avaliação do potencial de petróleos brasileiros para a obtenção de óleos lubrificantes, resultantes da desasfaltação. Associado a esse objetivo, está a realização de experimentos de estudo da agregação dos asfaltenos, a fim de esclarecer questões associadas ao mecanismo de agregação.

Desta forma, no *Capítulo 2* é apresentada a revisão bibliográfica, na qual são apresentados os avanços no desenvolvimento e aplicação do processo de extração supercrítica, bem como da agregação dos asfaltenos mais especificamente. Juntamente, é apresentado um histórico da evolução das equações de estado, do

ponto de vista de aplicação em sistemas de petróleo, até a equação de estado Predictive Soave Redlich Kwong, que foi a escolhida para a modelagem termodinâmica do sistema asfalteno – óleo – solvente estudado.

A técnica de espalhamento de luz é um método usualmente utilizado para estudo da agregação dos asfaltenos, tanto em solventes orgânicos, como no próprio petróleo. O *Capítulo 3* apresenta a teoria e contextualiza os experimentos usando espalhamento de luz no estudo do mecanismo de agregação dos asfaltenos. A fim de complementar os dados de tamanho de partícula obtidos com essa técnica, nesse capítulo também é descrito o método de espectroscopia anti-Stokes Raman coerente (CARS), que foi utilizado para obter imagens dos agregados, complementado com dados visuais os resultados obtidos.

Para a composição desta dissertação, foram utilizados diversos equipamentos, que envolveram a familiarização com diferentes técnicas, juntamente com o desenvolvimento da planta piloto de desasfaltação supercrítica. A metodologia e os equipamentos utilizados, bem como a descrição dos experimentos e da planta piloto são apresentados no *Capítulo 4*.

Previamente à instalação e comissionamento da planta piloto, foi feito um estudo do processo utilizando o simulador de processos Aspen Tech® a fim obter uma familiarização com o processo e as variáveis de maior importância. As simulações, tanto do processo como do equilíbrio de fases do sistema são apresentadas no *Capítulo 5*.

Uma vez feito o estudo preliminar, foi possível iniciar os experimentos com a planta piloto real. O processo de instalação, testes e modificações feitas no projeto da planta piloto são descritos no *Capítulo 6*. A descrição de cada modificação realizada é precedida pelo detalhamento dos experimentos realizados e os resultados que levaram às modificações.

Finalizando os resultados da parte experimental desta dissertação, no *Capítulo 7* são apresentados os resultados do estudo de agregação dos asfaltenos, através do monitoramento da variação no tamanho das partículas com o uso da técnica de espalhamento de luz. Juntamente, são apresentadas as imagens obtidas

com o método de microscopia CARS, nunca antes utilizada para avaliar a agregação dos asfaltenos.

As diferentes técnicas e metodologias utilizadas ao longo desta dissertação se complementam e convergem em uma mesma finalidade, que é a melhor compreensão da fração asfáltica do petróleo e o desenvolvimento de processos associados a ela. As conclusões obtidas a partir dos resultados, tanto de simulação como experimentais são apresentadas no *Capítulo 8*.

Finalmente, são apresentadas as referências bibliográficas utilizada para compor esta dissertação e em anexo os documentos que fornecem informações complementares relevantes.

Capítulo 2 Revisão bibliográfica

O asfalto é uma mistura de hidrocarbonetos obtida na forma de resíduo não volátil da destilação de óleo bruto ou a partir da destilação molecular (processo inovador para óleos pesados e ultrapesados, como desenvolvido por Maciel Filho e Wolf Maciel, 2002; Dissertação de Doutorado apresentada por Paula Sbaite, 2005), utilizado na pavimentação e na indústria. Asfaltos são materiais aglutinantes, de cor escura, sólidos, semi - sólidos ou líquidos obtidos por um processo de destilação a vácuo. Esta mistura de componentes contém pequenas quantidades de metais, como níquel, ferro e vanádio.

A diminuição de reservas de óleo cru e a crescente demanda por óleo leve forçaram a indústria de petróleo a desenvolver processos para a melhoria das matérias primas de resíduos e óleos crus (Eckermann e Vogelpohl, 1990).

Os petróleos consistem em sistemas coloidais que contém, principalmente, hidrocarbonetos que podem ser classificados em: alcanos, naftenos e aromáticos. Existem basicamente dois tipos de partículas coloidais dispersas em solução: os asfaltenos e as resinas de petróleo. Os asfaltenos que são hidrocarbonetos com alta massa molecular e contém grande parte do oxigênio, enxofre, sais orgânicos e inorgânicos, bem como a maior parte de componentes metálicos (Eckermann e Vogelpohl, 1990).

Os óleos crus pesados e resíduos de destilação contém grandes quantidades de vanádio e níquel, o que acarreta uma série de problemas no processamento do petróleo, como a desativação do catalisador de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Diante disto, temos que os processos convencionais de processamento não se mostram tão eficientes para a aplicação de petróleos pesados. Os metais encontrados no óleo estão comumente associados aos asfaltenos, portanto a redução de asfaltenos está diretamente ligada à redução da quantidade de metal no óleo desasfaltado (DAO).

As resinas e os asfaltenos constituem as frações mais pesadas do petróleo, uma vez que, apresentam moléculas grandes com estruturas complexas, policíclicas aromáticas ou nafteno – aromáticas. Outra característica destes compostos é a alta relação carbono/hidrogênio, cujo valor está em torno de 0,80 (dependendo do local e forma de extração) (Triggia et. al, 2001).

A distinção entre as resinas e os asfaltenos é feita com base na forma de separação, em outras palavras, a solubilidade de cada grupo. Em 1945, Marcusson classificou as resinas como a fração do petróleo insolúvel em alcanos e ácidos e completamente solúvel em óleos provenientes do petróleo. Da mesma forma, os asfaltenos foram definidos como a fração do petróleo insolúvel em gasolina e éter de petróleo (Mansoori, et. al, 1989).

De forma mais convencional, as resinas são caracterizadas como sendo uma classe de solubilidade. São compostos polares definidos como a fração do petróleo solúvel em alcanos leves, como por exemplo, pentano e heptano, porém insolúveis em propano. As resinas apresentam núcleo aromático e de tamanho menor que o apresentado pelos asfaltenos. Este tamanho reduzido favorece as ligações intermoleculares. Além do menor tamanho, as resinas também apresentam massa menor quando comparadas à moléculas de asfaltenos e, conseqüentemente, menor massa e relação carbono/hidrogênio, que está relacionada com o número de insaturações presentes nas moléculas.

Normalmente, os processos industriais usam n-parafinas leves como propano ou butano para fazer a desasfaltação. No entanto, todos estes processos que utilizam hidrocarbonetos como solventes têm a desvantagem de serem pouco seletivos a respeito da remoção de metais. Pesquisadores da Sonderforschungsbereich, em Stuttgart na Alemanha, ao pesquisar melhores solventes para desasfaltação descobriram que especialmente CO₂ próximo das condições críticas alcança uma remoção mais eficiente de metal que os n-alcanos.

Em 1936, Wilson et al. desenvolveram um processo de separação baseado no equilíbrio de fases, que acabou se tornando a base para o processo de desasfaltação a propano ainda hoje em uso no refino de óleos lubrificantes. Embora o processo não seja de extração supercrítica conceitualmente falando, ele faz uso da mudança

do poder de solvência de um líquido nas vizinhanças de seu ponto crítico. Uma vez que as características do propano como solvente podem ser modificadas grandemente no espaço pressão-temperatura, este solvente pode ser usado seletivamente para separar uma mistura de óleo lubrificante em parafina, asfalto, produtos pesados, naftênicos e no produto desejado que é o óleo lubrificante leve.

No processo de refino de óleo lubrificante, propano líquido a aproximadamente 50°C, dissolve todos os constituintes do óleo lubrificante exceto os asfaltenos, os quais são separados da mistura e recolhidos no vaso separador de asfalteno. As propriedades refrigerantes do propano são exploradas tal que as ceras parafínicas precipitam da mistura através da redução de pressão, o que pela evaporação de certo volume da solução causa uma queda de temperatura até aproximadamente 4°C. Aquecendo-se a mistura remanescente propano-óleo até próximo de 100°C reduz-se o poder de solubilidade do propano líquido resultando na seqüencial precipitação das resinas, de resíduos pesados e naftênicos, restando somente as parafinas leves na solução.

O desafio estava então em encontrar um solvente que removesse não somente uma ou duas impurezas, mas sim todos os constituintes indesejáveis presentes nos óleos lubrificantes. Seria inesperado que um único solvente fosse capaz de solubilizar todos os componentes desta mistura de uma só vez, sem exceção, pois o propano também não o faz, porém sua versatilidade como agente precipitante está comprovada uma vez que suas propriedades mudam rapidamente num intervalo de temperaturas entre -42°C e 101,6°C. Em temperaturas próximas à crítica, aumentando-se a pressão (o que aumenta a densidade) aumenta a solubilidade do óleo no propano e assim sendo o poder de dissolução do propano proporcional a sua densidade. Dessa maneira, a magnitude das mudanças de temperatura e pressão no propano implica em resultados diferenciados comparando com outros líquidos (Wilson et al., 1936).

Wilson et al. (1936) concluíram que em temperaturas mais altas a solubilidade do asfalto na fase rica de propano é reduzida, o aumento da quantidade de propano no meio também reduz a quantidade de asfalto na fase rica de propano, o aumento da pressão na região de 2 fases líquidas no diagrama P-T aumenta a solubilidade do

asfalto na fase rica de propano e o gás comprimido de propano dissolve mais óleo que o propano líquido a temperaturas e pressões levemente mais baixas.

Zhao et al. (2005) observaram que a razão solvente /óleo utilizada na desasfaltação supercrítica é uma das variáveis mais importantes e que o processo deve operar próximo ao valor ótimo dessa razão para obter um balanço favorável entre boa separação e custo. Esta conclusão foi obtida após a realização de testes da variação de rendimento em DAO em função da razão solvente/óleo observando um comportamento não linear já que o óleo pesado pode ser completamente solúvel em pequenas quantidades de solvente. Adicionando-se mais solvente resultou na divisão das fases e na precipitação de asfaltenos. Adicionando-se ainda mais solvente ao meio produzia-se mais solvente e resina, portanto uma separação eficiente é obtida com uma quantidade adequada de solvente.

Estes trabalhos certamente incentivam o uso de fluidos quase críticos e supercríticos para uso como solventes na desasfaltação de óleo.

2.1 Extração Supercrítica

Extração com fluido supercrítico (SFE) consiste em uma separação, na qual se aplicam gases supercríticos como agentes de separação. Para a extração com fluido supercrítico, o solvente é um componente supercrítico ou uma mistura de componentes supercríticos (Brunner, 1998).

Um fluido supercrítico é definido como uma substância para a qual, ambos a pressão e temperatura estão acima dos valores críticos. A densidade de fluidos supercríticos pode ser facilmente ajustada por pequenas mudanças na pressão dentro da região crítica (Nalawade et al., 2006). O diagrama de fases típico para um componente puro é mostrado nas Figuras 2.1 e 2.2.

Acima do ponto crítico e nas proximidades deste, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente. Esta é uma característica bastante peculiar do fluido supercrítico, que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica. Em síntese, pequenas

variações de pressão e/ou temperatura na região supercrítica podem levar a grandes variações da densidade do solvente supercrítico, diretamente relacionada ao seu poder de solubilização (Torres, 2004).

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àsquelas dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. As tabelas 2.1 e 2.2 mostram as propriedades críticas de alguns solventes e uma comparação entre as propriedades físicas médias de líquidos, gases e SCF, respectivamente.

Sabe-se que os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Já os gases, são péssimos solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são pouco viscosos. Os solventes supercríticos, pela razão de combinar características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases, são bons solventes, apresentando alta difusividade e baixa viscosidade. Como consequência, tem-se a extração com fluido supercrítico como um processo rápido e eficiente (Torres, 2004).

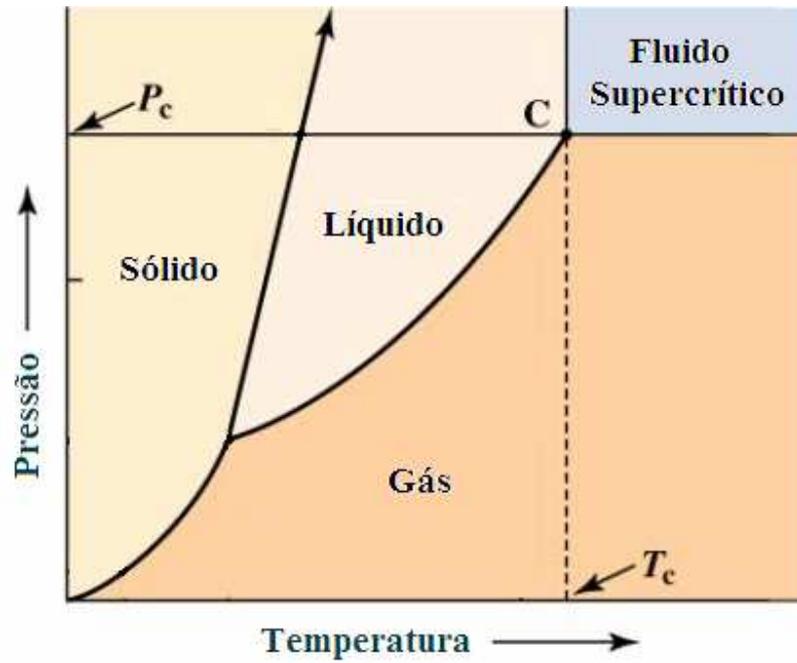


Figura 2.1: Diagrama de fases típico para um componente puro

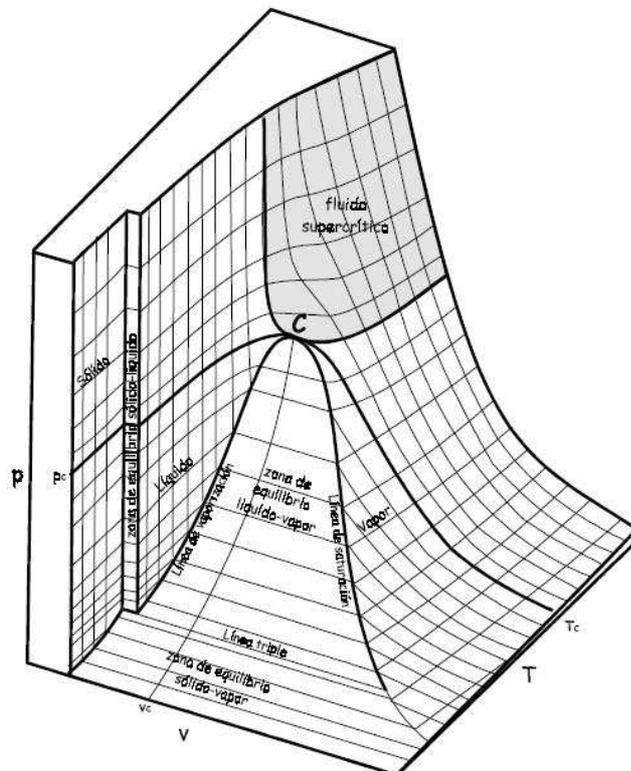


Figura 2.2- Superfície PVT típica para um componente puro

Tabela 2.2 – Propriedades críticas de espécies puras selecionadas.

Composto	Massa Molecular (kg/kmol)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)
Água	18,02	647,1	220,55	55,9
Dimetil Éter	42,00	400,0	52,40	178,0
Dióxido de Carbono	44,01	304,2	73,83	94,0
Etano	30,07	305,3	48,72	145,5
Etanol	46,07	513,9	61,48	167,0
Etil Acetato	88,11	523,3	38,80	286,0
Etileno	28,05	282,3	50,40	131,0
n-Hexano	86,00	507,5	30,1	368,2
Propano	44,10	369,8	42,48	200,0

Tabela 2.2 – Propriedades físicas médias de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

Estado do fluido	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (g/cm.s)	Difusividade (cm ² /s)
Gás, 1bar	10 ⁻³	10 ⁻⁴	0,2
SCF (T _c ,P _c)	0,3	10 ⁻⁴	0,7x10 ⁻³
Líquido	1	10 ⁻²	10 ⁻⁵

Em um processo típico de extração supercrítica, o material contendo os constituintes de interesse é alimentado ao extrator em que uma corrente de solvente supercrítico flui a uma determinada pressão, temperatura e vazão, extraíndo assim, alguns componentes dependendo da solubilidade. Após a extração, um ou mais componentes dissolvidos precipitam no vaso separador com a descompressão do sistema.

Dentre algumas aplicações do processo de extração supercrítica, podemos citar: planta de extração de oleaginosas; indústrias farmacêuticas; indústrias de cosméticos e perfumarias; indústrias alimentícias e de bebidas; indústrias petrolíferas, entre outras.

Dentre alguns dos solventes que podem ser usados na extração supercrítica, destacam-se: dióxido de carbono; propano; etileno; nitrogênio; óxido nitroso e monoclórofluormetano.

O propano é um solvente barato, abundante e versátil que pode ser usado vantajosamente em qualquer passo da manufatura do óleo lubrificante (Wilson et

al., 1936). Além disso, o propano é um solvente leve e parafínico. A baixas temperaturas suas propriedades são tais que graxa pode ser rapidamente e completamente removida; a altas temperaturas, devido a rápidas mudanças em suas propriedades físicas, pode ser usado para precipitar vários constituintes indesejados (Wilson et al., 1936).

O Dióxido de carbono é um solvente interessante de ser usado devido às seguintes características:

- Atoxicidade em pequenas quantidades;
- Não inflamabilidade;
- Ponto crítico em condições brandas: 31,07°C e 73,8 bar. Esta propriedade permite que o processo ocorra em temperatura relativamente baixa, evitando, dessa forma, a degradação de substâncias termo-sensíveis (Sovová et al., 1994);
- Estabilidade química;
- Não apresenta odor nem gosto (Sovová et al., 1994);
- Pronta disponibilidade a baixo custo em volumes pequenos;

A seguir estão apresentadas algumas vantagens do processo de extração com fluido supercrítico em relação a processos de separação convencionais:

- Uso de temperaturas moderadas, as quais permitem a recuperação dos produtos naturais;
- Recuperação do solvente é rápida e completa;
- Grande poder de solvatação junto com uma enorme capacidade de penetração nos sólidos;
- As propriedades dos solventes podem ser ajustadas convenientemente através da variação das condições operacionais (P e T).

Dentre alguns aspectos econômicos do uso de fluidos supercríticos na indústria, podemos destacar:

- A produção mundial de óleos e gorduras vegetais e animais e seus produtos derivados tem aumentado nos últimas décadas, enquanto ao mesmo tempo tem-se um aumento no preço de agentes de extração tradicionais, como hexano, principalmente com custos ambientais;
- Em um número crescente de países, a maioria dos solventes orgânicos está proibida para produtos alimentícios, ou autorizados somente com concentrações residuais extremamente baixas;
- Os consumidores tendem a exigir produtos produzidos a partir de tecnologias limpas, descartando solventes orgânicos frente a solventes naturais como o CO₂;
- Os produtos extraídos por fluidos supercríticos são de qualidade superior aos obtidos por extração com solventes orgânicos, fundamentalmente porque não há resíduos de solvente nos mesmos e também porque o processamento se dá em temperaturas moderadas, de modo que as suas propriedades não são alteradas;
- Os processos supercríticos permitem resolver problemas ambientais, tais como redução na emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs).

2.1.1 Processo Solexol

O processo Solexol surgiu alguns anos após (1952) o desenvolvimento do processo de desasfaltação a propano (1936), usando um conceito similar, para purificação e separação de óleos vegetais e de peixes. O objetivo deste processo era concentrar triglicerídeos poliinsaturados nos óleos vegetais e extrair a vitamina A de óleos de peixes. Ele também usa propano como solvente, para processar o óleo de peixe onde variações na temperatura afetam o poder do solvente de uma maneira

similar àquela vista na desasfaltação (McHugh e Krukonis, 1986). A Figura 2.3 mostra um diagrama esquemático do processo Solexol.

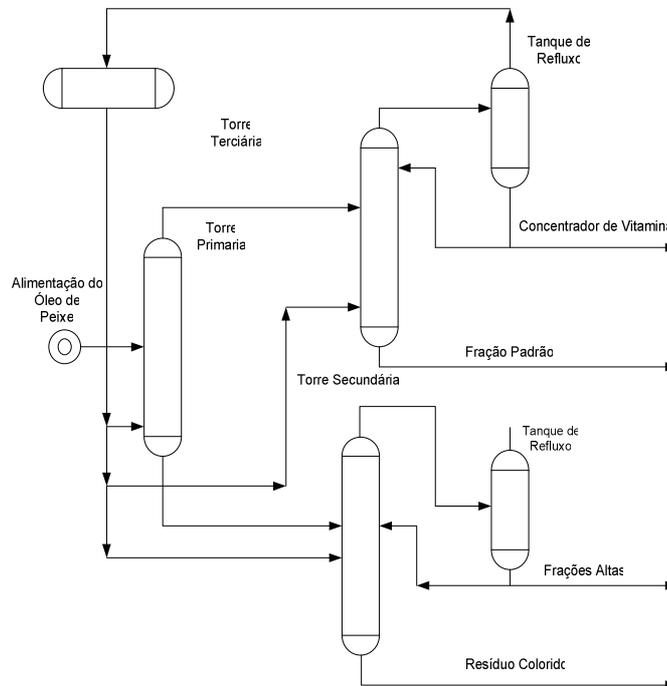


Figura 2.3: Diagrama esquemático do processo Solexol

2.1.2 Processo Rose

Seguindo uma ordem cronológica de desenvolvimentos, surge em 1976 o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*), o qual também se compara ao processo Solexol. O Processo ROSE também não é um processo de extração supercrítica. O primeiro estágio de extração no processo ROSE é feito nas condições líquidas, no entanto o processo ganha vantagens na solubilidade do solvente próximo às condições críticas em vários estágios de extração/separação.

O primeiro estágio do processo ROSE consiste na mistura de resíduo com butano ou pentano líquido, precipitando a fase asfáltica. Butano é usado, pois é um melhor solvente para hidrocarbonetos pesados dissolvendo os componentes de alta massa molar desejados e precipitando asfaltenos.

As resinas presentes na solução separada de asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo da temperatura crítica, onde o poder de

solvência do butano líquido cai e as resinas precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico.

Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo então o poder de dissolução do então butano supercrítico, precipitando os óleos leves da solução. O processo ROSE é um processo otimizado em comparação com os anteriores, que opera nas proximidades do ponto crítico do solvente, necessitando de um consumo pequeno de calor entre os estágios. Gearhart e Garwin (1976) apresentam o esquema deste processo aplicado à desasfaltação (Figura 2.4).

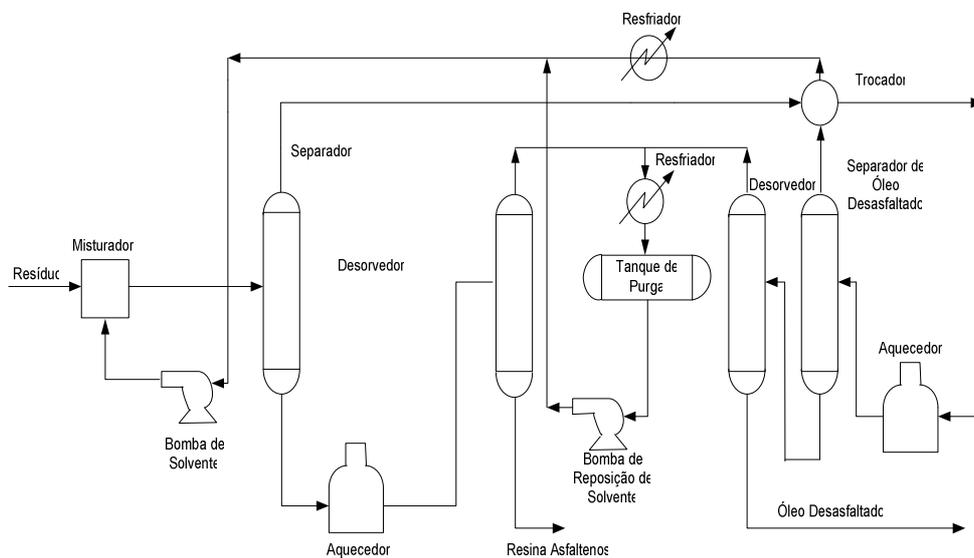


Figura 2.4: Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico

2.1.3 Processo de Desasfaltação a Propano Líquido

A Figura 2.5 apresenta o diagrama do processo (McHugh e Krukoni, 1986), descrito brevemente no início deste capítulo.

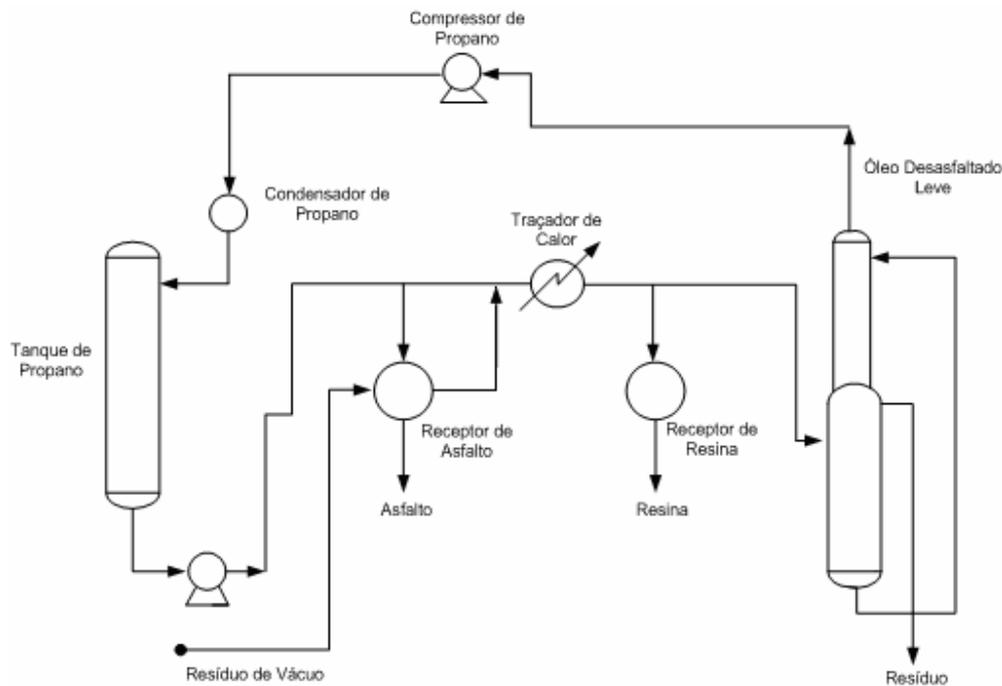


Figura 2.5: Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante por Propano.

Na Figura 2.6 os mesmos autores colocaram a mistura de óleo lubrificante em dois pseudocomponentes: óleo e asfalto e descrevem a mistura como um sistema ternário. Com o aumento da temperatura, a mistura se torna menos miscível e resulta numa maior divisão de fases. O ponto representado como um cubo no digrama representa uma mistura monofásica, bifásica e trifásica a 37,8, 60 e 82,2°C, respectivamente. A seletividade da extração está relacionada à razão alimentação/solvente e também à forma da região multifásica no diagrama, que muda com a pressão e temperatura do sistema. Ao contrário do que muitos acreditam que uma alta razão solvente/alimentação resulta numa alta seletividade, a Figura 2.6b mostra que, comparado com o ponto B, o ponto A possui uma alta razão solvente/alimentação, mas tem uma seletividade menor. Esta discussão demonstra quão complexo é o comportamento de fases no processo de desasfaltação por propano e como o papel de um diagrama de fases completo e exato se faz importante na otimização deste processo.

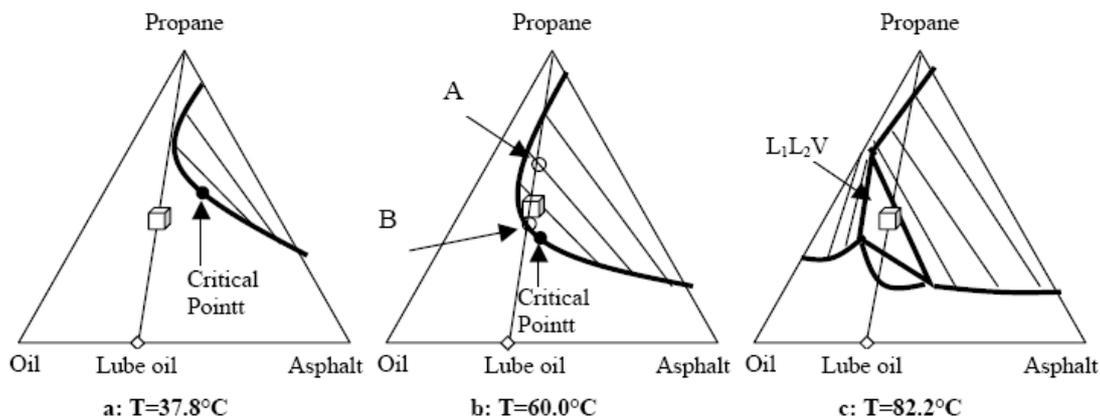


Figura 2.6: Comportamento de fases ternário para a mistura asfalto-óleo-propano em três diferentes temperaturas (Wilson, Keith e Haylett, 1936).

Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura sobre esta questão da desasfaltação, por exemplo, um processo comercial usado para desasfaltação é o processo de extração UOP/FWUSA Solvent Deasphalting Process (UOPLLC, 2003). Neste caso, uma alimentação (resíduo de vácuo) é misturada com um solvente parafínico leve, tipicamente o butano, onde o óleo desasfaltado (DAO) está solubilizado no solvente e é rico em moléculas parafínicas. O produto de fundo é rico em compostos aromáticos e asfaltenos. A razão solvente/óleo pode ser reduzida com o uso de dispositivos internos apropriados (tecnologia própria) dentro do extrator.

O processo de desasfaltação supercrítica usando o propano como solvente é tido como um processo de referência para tratar óleos pesados. Empresas como a Exxon e a Petrobras têm estas unidades operando para processar resíduos pesados de petróleo. Este processo, além de ser adequado para tratar resíduos pesados, pode ser ainda, energeticamente econômico quando comparado a outros processos, como mostrado por Waintraub et al. (2000), onde descrevem a conversão de uma unidade de desasfaltação antiga da Petrobras em uma unidade operada de forma supercrítica, visando diminuir o consumo de energia e aumentar o rendimento em óleo desasfaltado.

O processo de craqueamento catalítico (FCC) é um dos mais importantes na indústria de refino de petróleo, convertendo frações pesadas de óleo em produtos

mais leves e de interesse comercial como gasolina, diesel e olefinas. Ao longo dos anos, diversas melhorias têm sido feitas no processo de FCC incluindo o desenvolvimento de novos catalisadores, otimizando as reações de craqueamento catalítico e minimizando reações secundárias indesejadas.

Um importante aspecto para a boa operação do processo de craqueamento catalítico está na seleção da carga de alimentação de óleo cru, de modo a estar dentro dos limites de especificação para poder ocorrer as reações desejadas. Explorando a influência deste aspecto, Xu et al. (2005) pesquisaram a influência do rendimento de óleo desasfaltado (DAO) obtido através de extração supercrítica no rendimento de produtos obtidos através do FCC, partindo-se de seis resíduos provenientes de refinarias chinesas.

O DAO é analisado separando-se quantitativamente as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). É sabido que o DAO contendo altas frações de asfaltenos prejudica o rendimento do FCC, os componentes saturados são basicamente parafinas com pequenas espécies de naftênicos.

Xu et al. (2005) obtiveram uma relação linear, com erro experimental de 5% entre o rendimento em gasolina e a composição SARA do DAO utilizado, indicando que 70% de saturados e 33% de aromáticos são convertidos em gasolina, no entanto a presença de resinas no DAO é um detrimento à produção de gasolina, uma vez que são muito pesadas e inibem o craqueamento de aromáticos e saturados. O mesmo comportamento é observado na relação entre o rendimento de óleo leve (gasolina + diesel) e as frações SARA do DAO.

Portanto, através do processo de extração supercrítica é possível controlar o rendimento em DAO de modo a obter frações ótimas de aromáticos e saturados que vão resultar em maior rendimento em gasolina e diesel.

Eckermann e Vogelpohl (1990) realizaram um experimento de desasfaltação do óleo cru BOSCAN da Venezuela, que é um óleo pesado, através da extração supercrítica com CO₂. O objetivo era reduzir a quantidade de asfaltenos e a fração de metal no óleo, solubilizando-o com n-heptano. Os melhores resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que 56°C e pressões maiores que 78 bar, sendo que a razão de n-heptano/óleo pode ser minimizada em 0,85: 1, e o óleo

desasfaltado resultante continha apenas 0,1% em peso de componentes insolúveis em n-heptano e a redução na quantidade de vanádio e níquel no DAO foi de 77% em peso. A adição de n-heptano no óleo é feita para reduzir a viscosidade para que a solubilidade do CO₂ na mistura aumente e ademais o n-heptano é o agente precipitante de asfaltenos, promovendo a flocculação de partículas coloidais de asfaltenos.

Resultados do trabalho realizado por Cervi (1989) indicam uma redução em torno de 36%, de recuperação de solvente por duplo efeito quando comparado com o processo convencional. A razão disto deve-se ao fato de que, ao contrário dos processos convencionais, o processo supercrítico é virtualmente independente da razão óleo/solvente (Hood, 1994).

Com o aumento da demanda por produtos, como, por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios, de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo pesado e betume vem se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (Chang et al., 2001).

Atualmente, cinco plantas de desasfaltação da Petrobras foram projetadas com o sistema convencional de reciclo de solvente por evaporação de um ou dois efeitos, para alimentação da unidade de FCC ou produção de óleos lubrificantes. Neste processo, o solvente é reutilizado após vaporização numa série de “flashes” de redução de pressão e uso de vapor de água sob condições subcríticas. Somente nesta etapa uma fração grande do custo operacional total é gasta (Wilson, Fonseca e Campagnolo, 2000). Como consequência da planta poder operar com razões de solvente/óleo maiores, tem-se um aumento na produção e na qualidade de óleo desasfaltado, permitindo então um aumento no rendimento para uma mesma qualidade e um consumo de energia menor

Partindo-se desse pressuposto foi que Waintraub et. al (1998) realizaram testes para determinar a melhor razão solvente/óleo para ser usada na conversão da antiga refinaria RLAM da Petrobras, para operação nas condições supercríticas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Resultados para diferentes razões de solvente/óleo

Razão solvente/óleo	9,1	12:1	14:1
Temperatura no topo do extrator	67,5	69	69
Rendimento em DAO (%)	54	58	59

Fonte: Waintraub et al. (1998)

A principal vantagem obtida na conversão da unidade de desasfaltação da planta a propano supercrítico com a mesma capacidade e um aumento da razão de solvente/óleo para 12:1 foi um rendimento maior em DAO (58%) e uma redução no consumo de energia em 50% (Fonseca et al., 1994).

O ajuste fino de produção na refinaria para satisfazer o mercado requer análises precisas da composição da carga de petróleo, especialmente a porcentagem de destilados a vácuo. Porém, métodos comuns de análise não são bastante precisos, assim, utilizando a destilação molecular e caracterizando as frações obtidas, contribuiu-se com a problemática que envolve um maior aproveitamento dos resíduos de vácuo, definindo uma melhor estratégia operacional (Maciel Filho e Wolf Maciel, 2002).

A destilação do resíduo atmosférico, chamada de destilação a vácuo convencional, exige uma pressão reduzida para prevenir a decomposição térmica de componentes de petróleo, produzindo gasóleo e resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo) que entram em ebulição a uma temperatura de aproximadamente 540°C (Bodusynski, 1987). Um fracionamento adicional do resíduo a vácuo pode ser realizado também usando um processo de destilação à alto vácuo chamado de destilação molecular, que permite a destilação livre de decomposição até aproximadamente 700°C (temperatura atmosférica equivalente (TAE)). Em Batistella et al. (2005), foi apresentada a caracterização de frações pesadas de petróleo.

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, e correspondentes baixas temperaturas e encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alta massa molecular, bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyas et al., 1987). A destilação molecular eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação (Batistella et al. (2005)).

2.2 Análise SARA

Tendo em vista a diversidade e complexidade dos compostos que constituem o petróleo cru, as informações sobre suas propriedades tais como densidade; viscosidade; massa molecular; tensão superficial; entre outras, são essenciais para a predição de seu comportamento e, conseqüente avaliação de seu rendimento no refino e processamento.

Existem diversas técnicas para avaliação das características dos óleos crus. As técnicas de cromatografia têm sido extensamente utilizadas com essa finalidade, em especial o método denominado SARA, que é a análise de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Usualmente, utiliza-se cromatografia líquida (LC) através de procedimentos estabelecidos por regras ASTM. Contudo, o procedimento utilizando *HPLC* (do inglês: high performance liquid chromatography) tem se apresentado como uma alternativa mais eficiente para a análise de composição para o método SARA de separação (Aske, 2002). O método de *HPLC* é muito prático para a aplicação

em frações pesadas de petróleo, além de ser de rápida execução e reproduzível. O primeiro passo quando é utilizada a técnica de *HPLC*, é a desasfaltação da amostra, através da precipitação dos asfaltenos pela adição de alcanos, em geral propano, pentano, hexano ou heptano. A necessidade de remover os asfaltenos se dá pelo fato de que estes adsorvem à coluna de forma irreversível, ou precipitam durante a etapa de eluição dos saturados.

Além dos métodos mencionados anteriormente, existe uma terceira metodologia cromatográfica para a análise SARA. Esta, chamada de cromatografia de camada delgada, *TLC* (do inglês: Thin-Layer Chromatography) utiliza suportes de quartzo, revestidos com partículas de sílica. Este é considerado o método mais rápido para análise SARA. Além de não requerer a prévia separação dos asfaltenos da mistura, este método avalia diversas amostras simultaneamente, utilizando amostras de menor volume que os outros métodos (Fan e Buckley, 2002).

Para a análise de óleos crus, utilizando-se o método de *HPLC*, a primeira etapa consiste em alimentar uma alíquota de petróleo em uma seqüência de duas colunas com hexano. A primeira coluna irá fazer a extração dos asfaltenos. A seguir o restante do óleo é diluído com n-hexano e injetado no sistema de colunas cromatográficas, nas quais o hexano é utilizado também como a fase móvel. Os saturados não são retidos na primeira coluna e sua presença é detectada, em geral por um detector de índice de refração (RI) e por um medidor de radiação ultravioleta (UV), presentes na saída da coluna. Os aromáticos também não são retidos na primeira coluna, porém tem um tempo de residência maior que os saturados, isso possibilita que as essas frações sejam coletadas em diferentes compartimentos. As resinas devem ser separadas com uma fase móvel mais polar. Com essa finalidade, o fluxo nas colunas é revertido e insere-se triclorometano, como fase móvel para esta etapa do processo. Como etapa final, evapora-se o solvente das frações coletadas e inclui-se o rendimento de asfalto a fim de calcular a distribuição das fases. A seguir, são apresentadas em forma esquemática o método de análise SARA (Figura 2.7) e um exemplo de resposta obtida pelos detectores no processo de separação SARA, sem incluir a fração de asfaltenos (Figura 2.8).

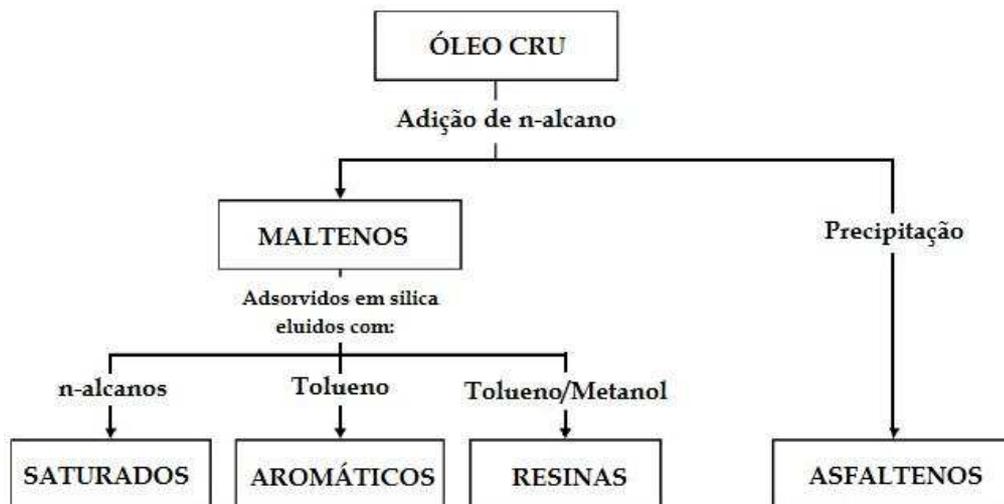


Figura 2.7: Estrutura do método de análise SARA (Aske, 2002)

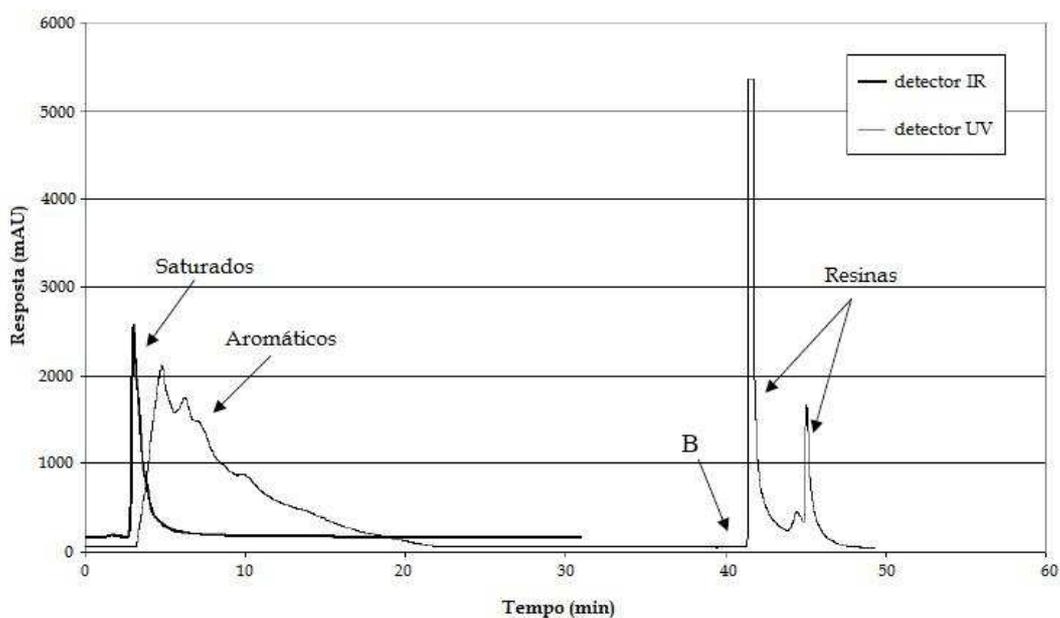


Figura 2.8: Resposta dos detectores durante análise SARA (Aske, 2002)

Apesar do método SARA separar o petróleo em apenas quatro grupos, o que confere importância a este tipo de análise é o fato de que esta analisa toda a amostra de petróleo, desde os compostos mais leves aos mais pesados. Desta forma, é possível comparar diferentes petróleos de forma consistente e padronizada, uma vez que, a variação na concentração de cada uma dessas fases, altera as

propriedades do petróleo. Um exemplo disso é a variação do grau API, que é diretamente influenciada pela quantidade de asfaltenos e resinas contidas no petróleo, sendo que, quanto maior a concentração de asfaltenos e resinas, menor o grau API do óleo. Além disso, a análise SARA serve como indicador de estabilidade, para óleos convencionais, em termos de precipitação de asfaltenos, dado importante para o projeto de unidades de refino e processamento de petróleo (Alboudwarej et al., 2006).

2.2.1 Asfaltenos

Os asfaltenos são classificados como uma classe de solubilidade, sendo definidos de forma simétrica às resinas, em outras palavras, como a fração do petróleo insolúvel em alcanos leves, tais como pentano, heptano e solúvel em solventes aromáticos a exemplo do tolueno e benzeno.

Dentre as frações do petróleo, a fração asfáltica é a que apresenta a maior porcentagem de heteroátomos, tais como enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N), e de átomos metálicos, como os mencionados anteriormente (Ni, V, Fe) (Aske, 2002). Isso torna o estudo e separação dos asfaltenos uma etapa importante no processamento do petróleo, uma vez que os heteroátomos e átomos metálicos presentes em sua estrutura, prejudicam o rendimento das etapas de refino e processamento do óleo, envenenando catalisadores. Além disso, os asfaltenos dispersos no petróleo aumentam sua viscosidade, afetando a produtividade das atividades extrativas (nos poços de petróleo) bem como das de refino e processamento.

Por serem uma classe de solubilidade, os asfaltenos não apresentam uma única estrutura que os representa, ou uma massa molar definida, sendo assim, diversos estudos foram publicados com o objetivo de caracterizar os asfaltenos, tanto no seu comportamento de fases, composição química, massa molecular, solubilidade, estrutura molecular, entre outros. (Abu-Khader e Speight, 2007)

2.2.2 Agregação dos Asfaltenos

O estudo do comportamento dos asfaltenos no óleo cru, bem como seu potencial de deposição são fenômenos importantes de serem avaliados, uma vez que são fatores que afetam o processamento e a valoração do petróleo.

A solubilidade dos asfaltenos nos sistemas contendo petróleo consiste em um conjunto de equilíbrios que podem ser classificados pelas interações:

- Solubilidade e distribuição das moléculas entre as fases líquida e sólida: Asfalto em fase líquida ↔ Asfalto em fase sólida;
- Agregação das moléculas de asfaltenos dissociadas (monômeros);
- Solubilização através da interação com resinas.

A partir dos crescentes estudos feitos sobre o fenômeno de deposição de asfaltenos, ficou evidente que para prevenir e solucionar este problema é necessário compreender o processo de agregação e deposição das moléculas de asfalto. Um ponto importante para a compreensão deste fenômeno é a determinação, de forma precisa, da massa molar dos asfaltenos presentes no sistema. Esta medição, feita em geral através de cromatografia de permeação em gel (GPC do inglês: Gas Permeation Chromatography) ou por osmometria de pressão de vapor (VPO, do inglês: Vapor Pressure Osmometry), é afetada pela dificuldade em obter um sistema no qual as moléculas de asfaltenos estão totalmente desagregadas (Loh et. Al, 1999).

Existem diversos modelos que descrevem o possível mecanismo de agregação das moléculas de asfalto. Um deles é o chamado Modelo de Estabilidade Estérica, desenvolvido por Leontaritis e Mansoori (1987). Neste modelo, as moléculas de asfalto são consideradas como estando suspensas como um micro-colóide no óleo cru, cujas partículas apresentam dimensão em torno de 3 nm (Sheu et. al, 1995). Estas partículas são constituídas por uma ou mais camadas aromáticas de monômeros de asfaltenos. Estas camadas possuem moléculas de resinas adsorvidas que agem como surfactantes, estabilizando a suspensão coloidal dos asfaltenos. A ligação entre as moléculas de asfalto e as resinas é feita através de ligações π , ligações de hidrogênio e ligações iônicas (Aske, 2002). As resinas, sob

condições desfavoráveis, em geral provocadas pelo solvente, podem desorver dos asfaltenos, levando a um aumento da agregação das moléculas de asfalto e sua eventual precipitação. Desta forma, para o modelo de Estabilidade Estérica, as resinas são necessárias para manter os agregados de asfaltenos suspensos na solução de hidrocarbonetos.

Outro modelo utilizado para descrever o processo de agregação dos asfaltenos é o chamado Modelo Termodinâmico. De acordo com a abordagem apresentada por Hirschberg et al. (1984), as moléculas de resina são consideradas como parte integrante do meio solvente. Desta forma, considera-se que os monômeros de asfalto estão em equilíbrio termodinâmico com os seus agregados. A vantagem desta abordagem, é que utiliza equações convencionais de equilíbrio de fases, como as equações de estado. Contudo, o fato de considerar as resinas de forma implícita nos cálculos, faz com que a interação resina-asfalto não seja levada em conta de maneira significativa, mesmo tendo um papel importante na estabilização dos agregados asfálticos, como foi mencionado anteriormente. Pode-se destacar como a principal distinção entre os dois métodos a forma como cada um trata os colóides de asfaltenos. No modelo de Estabilidade Estérica os colóides de asfaltenos são considerados como estando solvatados pelo meio, em contrapartida, no modelo Termodinâmico os colóides de asfalto são considerados em suspensão no meio constituído por hidrocarbonetos (Aske, 2002).

Uma das principais dificuldades presente na descrição do comportamento de fases de sistemas contendo asfaltenos é a falta de parâmetros de caracterização das soluções. Em sistemas multicomponentes, como é o caso do petróleo, a modelagem termodinâmica é iniciada com o agrupamento de frações similares, formando pseudo-componentes, que facilitam os cálculos de equilíbrio de fases. Contudo, a complexidade e a falta de dados de caracterização das moléculas de asfalto, fazem com que estes sejam, muitas vezes, considerados como um pseudo-componente, ou como um composto de natureza polidispersa, apresentando variações em massa molar e tamanho de moléculas (Andersen e Speight, 1999).

Comumente, admite-se que os asfaltenos estão presentes na solução de hidrocarbonetos por meio de sua interação com as moléculas de resina, através da formação de complexos chamados de micelas.

Na literatura, o termo micela tem sido usado para descrever tanto a associação asfalteno-resina como a associação das moléculas de asfalteno entre si. Contudo, devido à natureza polidispersa dos asfaltenos, a denominação “micela” para estes agregados tem sido questionada por alguns autores. Isso se deve ao fato de que o termo micela caracteriza um agregado cujo tamanho e número moléculas agregadas permanecem constantes para um dado conjunto de condições do meio. Esta definição de micela não está de acordo com o comportamento observado para as moléculas de asfalteno (Loh et al., 1999). Contudo, por uma questão de nomenclatura, muitos autores conservam a denominação ‘micela’, que será mantida nesta dissertação.

Uma característica importante da composição do petróleo em geral e que influencia diretamente a agregação dos asfaltenos com as resinas, é que a fração de resinas é sempre maior que a de asfaltenos, desta forma, as micelas formadas são mais ricas em resinas. Geralmente, o centro das micelas é constituído por moléculas polares de asfaltenos que são rodeadas por moléculas de resina, bloqueando as funções polares da molécula. O número de moléculas de resina que irão constituir as micelas é muitas vezes determinado pela funcionalidade dos constituintes da molécula de asfalteno, assim como o número de centros aromáticos. As resinas que constituem a superfície da micela formam estruturas que podem apresentar diferentes formas, tais como: discos, cilindros ou esferas, como apresentado na Figura 2.9. Como foi dito anteriormente, é possível considerar que os monômeros de asfaltenos (moléculas dissociadas) e as micelas estão em equilíbrio termodinâmico. Devido a esse fato, o grau de associação das moléculas de asfalteno é determinado, entre outros fatores, pela energia de solvatação relativa, entre os monômeros e as micelas e pela variação da entropia e entalpia, associadas com a auto-agregação das moléculas de asfalteno (Speight, 2004).



Figura 2.9: Possíveis estruturas micelares formadas por moléculas de asfaltenos e resinas na presença de hidrocarbonetos aromáticos (Priyanto et al. 2001).

O mecanismo de associação dos asfaltenos aceito atualmente assume que o processo ocorre seguindo os seguintes passos: primeiramente estão presentes em solução moléculas de asfalto dissociadas (monômeros), estes monômeros começam a se associar, formando partículas. Após a formação das partículas, estas sofrem micelização com as moléculas de resina e compostos aromáticos presentes em solução. Como última etapa, em decorrência da contínua associação das moléculas de asfalto, ocasiona-se um crescimento dos agregados, resultando na precipitação dos mesmos, quando uma concentração limite, chamada de concentração de micela crítica (CMC), é alcançada. Um esquema do processo de precipitação é apresentado na Figura 2.10.

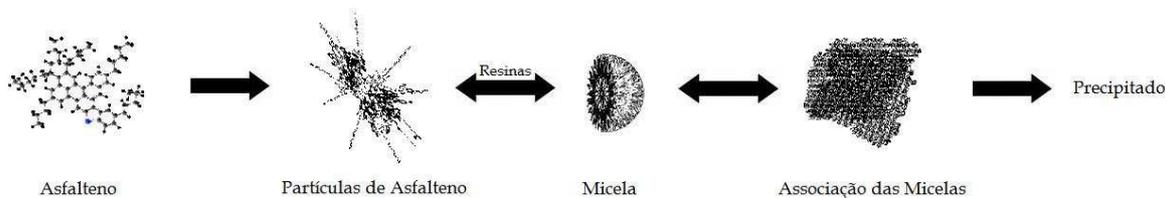


Figura 2.10: Mecanismo de agregação e precipitação das moléculas de asfalto

2.3 Equilíbrio de fases a altas pressões

O aumento de eficiência e seletividade dos processos de separação foram os propulsores para o crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial em relação aos processos de separação equilíbrio de fases a altas pressões. Entre as vantagens destes processos destaca-se o elevado potencial de

solubilidade que os fluidos apresentam quando se encontram nas condições supercríticas. (Cassel, 1998).

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale-up* do processo. Os dados experimentais consistem na ferramenta mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos. O comportamento do equilíbrio de fases, em condições próximas às condições críticas do solvente ou da mistura, é muito sensível a pequenas variações na pressão, temperatura e/ou densidade. Portanto, conhecer este comportamento é de vital importância para o projeto de unidades industriais, o que pode ser feito através de várias metodologias experimentais. A seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos.

Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento de fases de sistemas a altas pressões continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa. A questão-chave é que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevada massa molar e, desta forma, a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (Kiao et al., 1996).

Para uma dada aplicação prática da tecnologia supercrítica é evidente que os componentes da mistura diferem não somente no tamanho molecular, mas também no formato, estrutura e polaridade. Os componentes de uma mistura podem até mesmo ser mal definidos (Ex.: Resíduo de Petróleo).

Quando os componentes da mistura são quimicamente muito diferentes, ou quando a mistura tem um número muito grande de componentes, o comportamento da fase resultante pode ser bastante complexo.

Para minimizar a complexidade dos diagramas de fase aplicáveis a mistura de multicomponentes, vamos primeiro descrever o caso limitante de um diagrama de fase constituído de uma mistura binária composta por um solvente supercrítico simples e um único soluto.

O entendimento do comportamento da fase neste caso limitante fornecerá a base para o entendimento e generalização dos princípios de equilíbrio de fase que estão operando durante a extração com solvente supercrítico de misturas.

Diagramas de fase complexos podem ser interpretados e elucidados de uma maneira relativamente direta usando a regra de fases. Como descrito por Streett (1983), a regra de fases impõe

certas limitações geométricas a construção dos diagramas de fase das misturas.

Essa regra de fases é dada pela relação simples:

$$F \equiv C + 2 - P \quad (2.1)$$

onde,

F = Número de variáveis independentes;

C = Número de componentes;

P = Número de fases

Na Tabela 2.4 são mostradas as limitações geométricas impostas pela regra de fases para a representação do equilíbrio de sistemas multifases-multicomponentes. Estas limitações geométricas simplificam a representação das regiões multifásicas em um diagrama de fase.

Durante um processo de extração com solvente supercrítico as regiões mais importantes no espaço Pressão - Temperatura - Composição (P, T, x) são aquelas que apresentam duas fases em equilíbrio como:

- Líquido-Vapor (LV);
- Sólido-Vapor (SV);
- Líquido-Líquido (LL);

Outra região interessante é a de equilíbrio trifásico como:

- Líquido-Líquido-Vapor (LLV);

- Sólido-Líquido-Vapor (SLV);
- Sólido-Sólido-Vapor (SSV);

E algumas vezes regiões de equilíbrios quaternários como:

- Líquido-Líquido-Sólido-Vapor (LLSV);
- Líquido-Sólido-Sólido-Vapor (LSSV).

Quando estas regiões, de múltiplas fases, são projetadas sobre um diagrama bidimensional pressão temperatura (P, T), suas representações geométricas são simplificadas porque pressão e temperatura são variáveis de campo (Streett, 1983), isto é, variáveis que são as mesmas em cada um dos equilíbrios de fase. Pressão, temperatura e potencial químico são variáveis de campo, enquanto que volume molar não é.

Por exemplo, duas superfícies representando o equilíbrio entre duas fases no espaço P-T-x, são projetadas como uma única superfície no espaço P-T; três linhas representando 3 equilíbrios de fase em P-T-x, são projetadas como uma única linha no espaço P-T, e quatro pontos representando o equilíbrio de fases no espaço P-T-x, projetam-se como um único ponto no espaço P-T.

Portanto, o comportamento de fases complexas pode ser mais facilmente interpretado quando um diagrama P-T (variáveis de campo) é usado para a representação. Embora a natureza tenha nos fornecido um número incontável de diagramas de fases para misturas binárias, Scott (1972) e van Konynenburg (1970) mostraram que estes diagramas podem ser reduzidos a cinco tipos básicos. Scott (1972) e van Konynenburg (1970) demonstraram que virtualmente todos os diagramas de fases binários, experimentalmente observados, podem ser qualitativamente descritos usando a equação de estado de Van der Waals. Streett (1983) descreveu uma sexta classificação não predita pela equação de Van der Waals; Embora, esse tipo de diagrama de fase seja muito menos comum e, portanto, não será descrito nesse trabalho.

O esquema de classificação do diagrama de fases é simplificado pelo uso de uma projeção bidimensional das curvas de mistura crítica e linhas trifásicas dos diagramas tridimensionais.

Tabela 2.4 - Resumo das características geométricas dos diagramas de fase para sistemas com um e dois componentes.

Número de fases em equilíbrio			
Sistema com 1 componente	Sistema com dois componentes	Graus de liberdade	de Características Geométricas
3	4	0	Pontos
2	3	1	Linhas
1	2	2	Superfícies
*	1	3	Volumes

Fonte: Streett (1983).

As cinco classes possíveis de diagramas de fase fluida, as quais serão descritas nesse trabalho, são apresentadas na Figura 2.7. Nestes diagramas a ocorrência de fases sólidas a baixas temperaturas (criogênica) é omitida.

Antes de descrever as cinco classes de diagramas de fase, possíveis ao sistema Fluido Supercrítico-Soluto (SCF-soluto), serão definidas algumas abreviações que aparecem na discussão destes diagramas de fase. Estas definições, mostradas na Tabela 2.5, são usadas para descrever pontos que aparecem no espaço P-T-x, onde duas fases se fundem em uma única fase (Rowlinson e Swinton, 1982). Por exemplo, a temperatura inferior da solução crítica, LCST (Lower Critical Solution Temperature), define a temperatura na qual duas fases líquidas tornam-se criticamente idênticas na presença de uma fase gasosa não crítica. Infelizmente, a designação LCST é também utilizada para a transição de fase Líquido+Líquido + Líquido, quando não há a presença de uma fase gasosa. Estas definições são uma forma de manter um registro preciso destas transformações (onde e em que situações ocorrem). Assim, a Tabela 2.5 apresenta as definições para cada abreviação.

Tabela 2.5 - Definição das Transições de fase que ocorrem a altas pressões.

Abreviação	Transição	Descrição
LCST	Temperatura Inferior da Solução Crítica	(A) Temperatura na qual dois líquidos se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples quando a temperatura do sistema é diminuída.
		(B) Temperatura na qual a transição descrita em (A) ocorre na presença de uma fase gasosa não crítica.
UCST	Temperatura Superior da Solução Crítica	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura na qual dois líquidos se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples, quando a temperatura do sistema é elevada.
UCEP	Ponto crítico Final Superior	(A) Para o sistema Sólido-Fluido Supercrítico, o UCEP é o ponto no qual o ramo de maior temperatura da linha sólido-líquido-gás intercepta a curva de mistura crítica; no UCEP uma fase líquida e uma fase gasosa se fundem criticamente, para formar uma fase fluida simples na presença de uma fase sólida não crítica.
		(B) Para o sistema Líquido-Fluido Supercrítico o UCEP ocorre na intersecção da curva UCST com a curva trifásica Líquido-Líquido-Vapor; No UCEP uma fase líquida e uma fase vapor se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples na presença de outra fase líquida não crítica quando a temperatura é aumentada.

LCEP	Ponto Crítico Final Inferior	<ul style="list-style-type: none"> • Para sistemas Sólido-Fluido Supercrítico o LCEP ocorre na intersecção do ramo de baixa temperatura da linha sólido-líquido-gás e a curva de mistura crítica; No LCEP uma fase líquida e uma fase gasosa se fundem criticamente para formar uma fase fluida simples na presença de uma fase sólida não crítica.
-------------	---------------------------------	--

Fonte: McHugh e Krukonis (1986).

Muito freqüentemente, diagramas tridimensionais podem ser excessivamente desmotivadores a uma primeira vista, especialmente para alguns sistemas de maior complexidade. Assim, é muito comum a determinação experimental de diagramas P-x, sendo que os diagramas P-T-x são construídos pela compilação de certo número de diagramas P-x isotérmicos, em palavras mais simples, determinam-se vários diagramas P-x, cada um em uma temperatura pré-determinada (isotérmico), e, ao final, juntam-se todos os diagramas obtidos em um único gráfico para comporem o diagrama tridimensional P-T-x.

A construção de diagramas P-T-x deve remover a confusão associada com a projeção em um espaço bidimensional (P-T) de dados que estão em um espaço tridimensional (P-T-x).

2.3.1 Diagrama de fases de misturas soluto-fluido supercrítico

Para aplicações supercríticas é essencial conhecer o caráter da separação de fases e a localização dos limites de fases. Nas misturas binárias, o comportamento multifásico se apresenta perto do ponto crítico do componente mais volátil, o solvente.

2.3.2 Equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias

Se considerarmos uma mistura binária (A+B) de componentes quimicamente similares tais como propano-butano, teremos um diagrama P-T para cada composição da mistura, variando entre aqueles dos componentes puros. Uma forma simples de se construir tais diagramas de fases é plotando dados de equilíbrio sobre um plano pressão-composição (x) a diferentes temperaturas, logo se coloca cada par pressão-temperatura no plano P-T. Assim, se os experimentos se realizam a temperaturas subcríticas, os diagramas P-x terão a forma indicada na Figura 2.7.a, caso sejam realizadas a temperaturas maiores que a temperatura crítica do componente mais volátil, os diagramas serão como na Figura 2.7.b .

No primeiro caso, as curvas do ponto de orvalho e bolha se interceptam nos extremos da composição, à pressão de vapor dos componentes puros e à temperatura estudada. No segundo caso, um dos componentes está no estado supercrítico (A), de maneira que a fração L-V não corta o eixo da pressão do componente mais volátil, pois, como se sabe, para um componente puro não pode existir equilíbrio L-V, acima do seu ponto crítico.

O ponto de intersecção das curvas do ponto de orvalho e de bolha é o ponto onde coexiste uma fase líquida e uma fase vapor com a mesma composição, correspondente assim ao ponto crítico da mistura binária (ponto C na Figura 2.7.c).

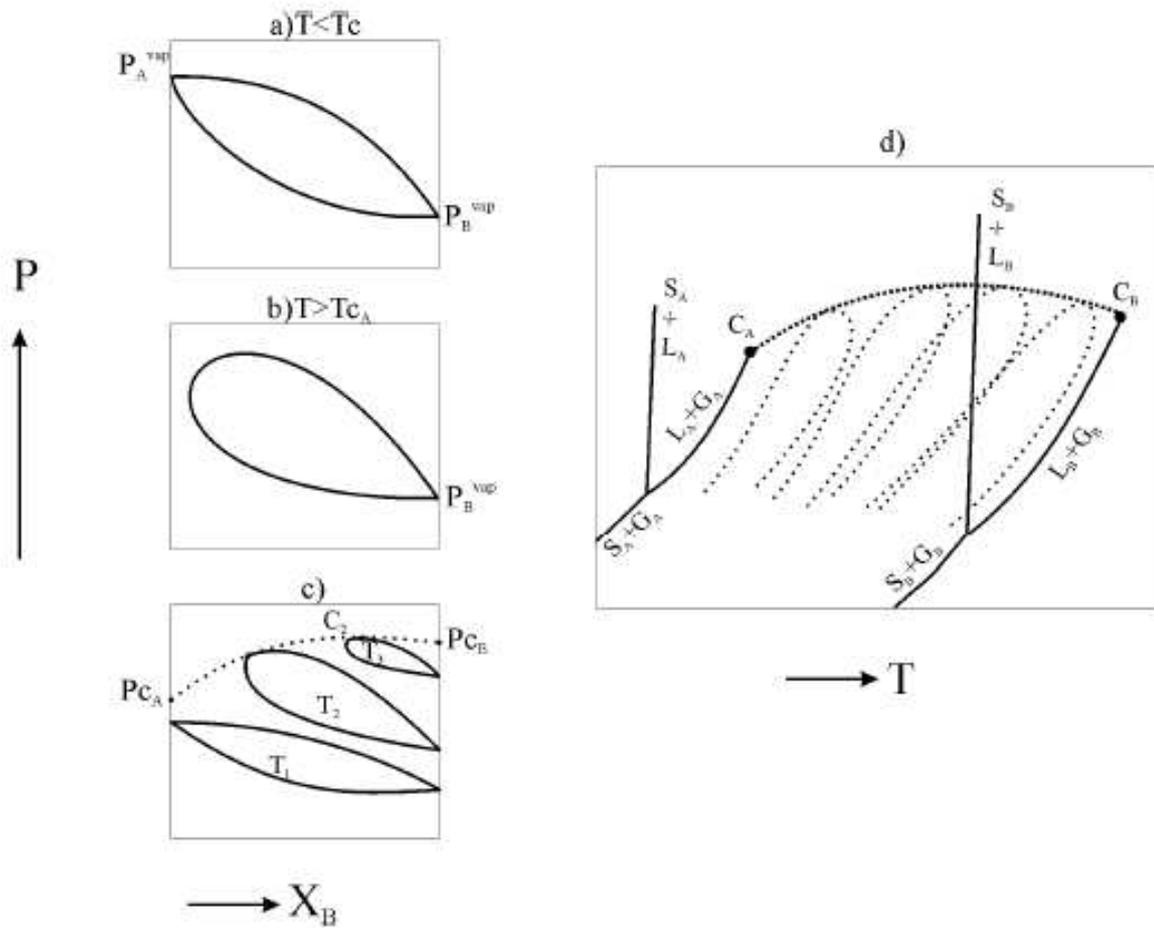


Figura 2.7 - Diagramas de fases de uma mistura binária A + B.

Teremos uma figura similar à Figura 2.7.b para cada temperatura superior a T_{CA} e o ponto crítico da mistura se encontrará a composições cada vez mais próximas ao do componente B puro (Figura 2.7.c). Como o ponto crítico de cada mistura não necessariamente está localizado em um extremo da zona bifásica, pode existir L-V acima do referido ponto, diferente do que acontece com um composto puro. Voltando novamente ao plano P-T e unirmos com uma linha todos os pontos críticos da mistura, obteremos o *locus* crítico de uma mistura binária de componentes quimicamente similares, como pode ser observado na Figura 2.7.d.

O *locus* crítico é indicado através da curva pontilhada grossa, e como comentado, seus extremos correspondem aos pontos críticos do composto puro (C_A

e C_B). As linhas pontilhadas finas correspondem a misturas de fase de diferentes composições.

2.3.3 Imiscibilidade Líquido-Líquido de misturas binárias

Em sistemas bifásicos onde as interações entre os componentes são suficientemente fortes, a fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa separa-se em duas fases líquidas de diferentes composições. A descrição unívoca desta ocorrência no diagrama de fases é dada pelas variáveis pressão e temperatura associadas com tal separação. Dependendo do sistema binário analisado e do efeito da pressão e temperatura sobre a solubilidade, a região de imiscibilidade líquido-líquido (L-L) adquire diferentes formas.

2.3.4 Classificação de sistemas binários

Os sistemas binários podem apresentar equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, sem considerar os pontos de equilíbrio onde se encontram presentes fases sólidas, dessa maneira a geometria do equilíbrio de fases é muito diversa. Os diagramas de fases binários são agrupados em 5 tipos básicos, e são descritos a partir da equação de van der Waals. Um sexto tipo que só pode ser predito com funções potenciais, se apresenta em sistemas que contém água. Na Figura 2.8 são mostrados os 6 tipos de diagramas P-T que acontecem quando se aumenta a assimetria molecular da mistura (diferença de tamanho, polaridade ou funcionalidade molecular); neles tem-se omitido a fase sólida e a possibilidade de formação de azeótropos.

Antes de analisar cada tipo de diagrama da Figura 2.8 em particular, explicaremos características comuns em todos eles. A exceção do diagrama a) na Figura 2.7, os diagramas apresentam imiscibilidade L-L; cada fase líquida de diferente composição se identifica como L_1 e L_2 e o equilíbrio trifásico indica-se L_1 - L_2 -G. O locus crítico $L=G$, representa a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. Com o mesmo critério, $L_1=L_2$ corresponde à curva formada por todos os pontos onde

coexistem duas fases líquidas com a mesma composição, pontos críticos do equilíbrio L-L.

Os pontos nomeados $L_1=L_2+G$ são pontos onde coexistem duas fases líquidas de igual composição em equilíbrio com uma fase gasosa. Isto significa que à pressão e temperatura correspondentes a estes pontos, a interfase L-L desaparece. Por outro lado, $L_1=G+L_2$ representa àqueles pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa de igual composição em equilíbrio com outra fase líquida, desaparecendo a interfase L-G. Nos dois casos anteriores, desaparece uma das fases líquidas. Quando isto acontece ao aumentar a temperatura, os correspondentes pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Superior (UCEP). No entanto, se desaparecer uma fase líquida com a diminuição da temperatura, estes pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Inferior (LCEP). Não se deve confundir a definição de ponto crítico final com ponto crítico de solução, os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com a desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico L-L-G devido às variações na temperatura (consequentemente também a pressão). No entanto os pontos críticos de solução referem-se ao efeito de variações de temperatura (CST) a pressão constante sob a zona de imiscibilidade L-L ou de pressão (CSP), a temperatura constante.

Diagramas de fases Tipo I

Este tipo de comportamento discutiu-se quando se tratou do equilíbrio L-L de um sistema binário. Apresenta-se quando as misturas binárias têm naturezas químicas similares (ex: propano - n-hexano), ou propriedades críticas de magnitudes comparáveis (ex: propano e CO_2 - n-hexano).

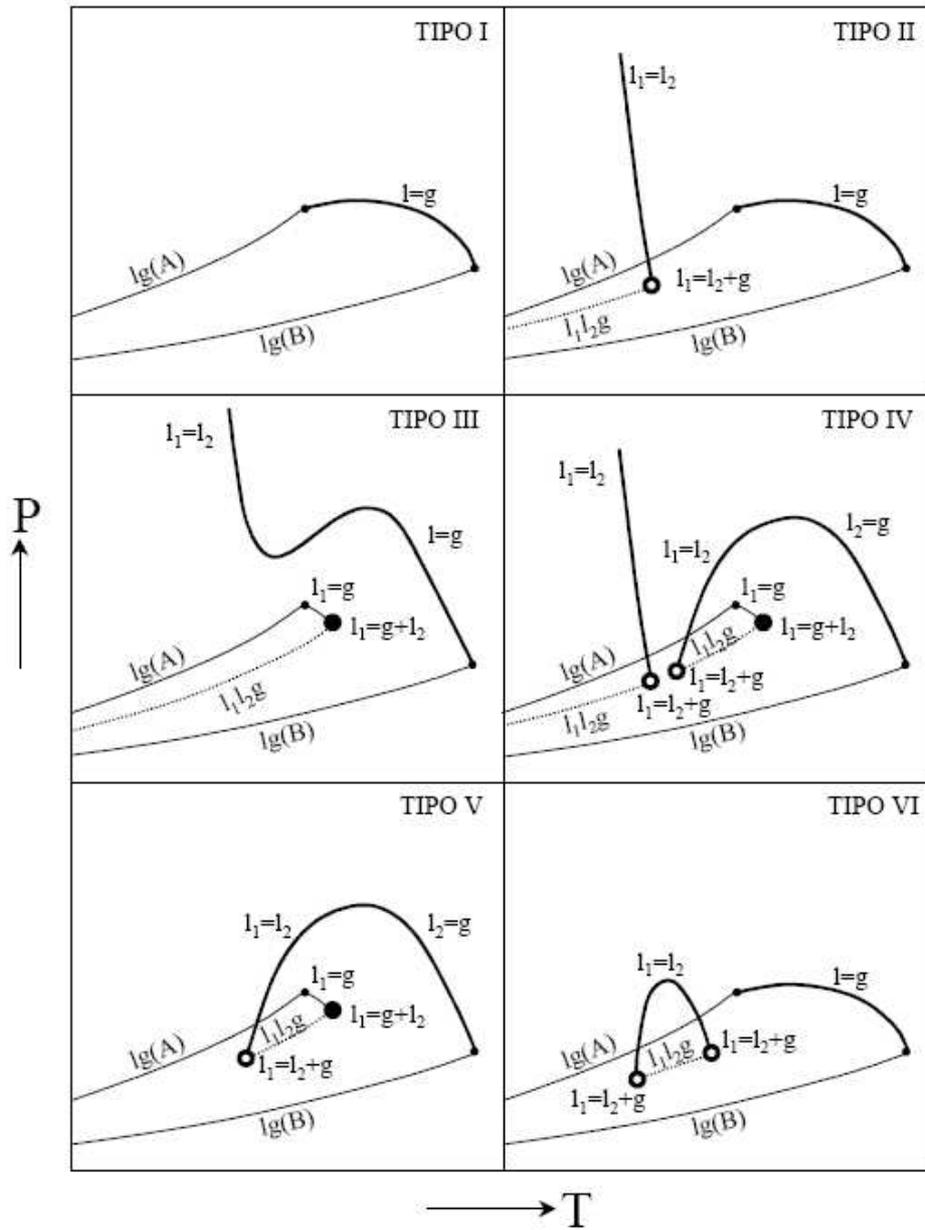


Figura 2.8 - Classificação dos diagramas de fase P-T de misturas binárias.

As principais características dos diagramas tipo I são: continuidade do locus crítico L-G e ausência de imiscibilidade L-L.

Diagramas de fases Tipo II

A mistura deste tipo também tem um lócus crítico líquido-vapor contínuo, mas distinguem-se por apresentar imiscibilidade líquido-líquido a temperaturas inferiores a do ponto crítico do componente mais volátil (componente A).

Diagramas de fases Tipo III

Quando a imiscibilidade líquido-líquido da mistura binária é suficientemente elevada, a região trifásica se apresenta em condições muito próximas do ponto crítico do componente mais volátil, de maneira a interceptar o lócus crítico $L=G$, dividindo-se assim em duas partes. A parte que começa no ponto crítico do componente menos volátil une-se à linha $L_1=L_2$ a pressões elevadas, no entanto o lado que nasce no ponto crítico do componente mais volátil se intercepta com a linha trifásica no ponto $L_1=G+L_2$ que por definição corresponde a um UCEP, então:

Os diagramas tipo III caracterizam-se por resultar da intersecção de regiões de coexistência de fases e por apresentar um lócus crítico de mistura, que partindo do ponto crítico do componente menos volátil diverge para as zonas de altas pressões com uma transição contínua de propriedades de L-G a aquelas de tipo L-L.

Diagramas de fases Tipo IV

Quando o lócus crítico do diagrama tipo III curva-se o suficiente para interceptar a linha de equilíbrio trifásico L_1L_2G , obtêm-se um diagrama do tipo IV, com 3 curvas críticas: $L_1=G$, $L_2=G$ e $L_1=L_2$.

Os diagramas do tipo IV resultam também da intersecção de regiões de coexistência de fases e se caracterizam por apresentar um lócus crítico de mistura, que partindo do ponto crítico do componente menos volátil converge até a linha de equilíbrio trifásico com uma transição contínua de propriedades de L-G a L-L, separando esta linha em duas.

A baixas temperaturas o sistema apresenta equilíbrio líquido-líquido, que desaparece no ponto $L_1=L_2+G$, onde as duas fases líquidas se tornam idênticas na presença de uma fase vapor. Este ponto corresponde a um UCEP. No entanto, na maior temperatura existe outro ponto $L_1=L_2+G$, onde aparece uma segunda fase líquida (LCEP), a partir da qual se estende o equilíbrio trifásico que termina no

ponto $L_1=G+L_2$, onde uma das fases líquidas se faz idêntica à fase vapor, na presença de outra fase líquida. Teremos então um segundo ponto crítico final superior (UCEP). A outra parte, a baixa temperatura do equilíbrio L_1L_2G é equivalente ao que se manifesta no diagrama tipo II, com um lócus crítico $L_1=L_2$, acabando em um UCEP.

Diagramas de fases Tipo V

Os sistemas de tipo V são na realidade, sistemas de tipo IV com o UCEP de baixa temperatura oculto, devido à presença de uma fase sólida. Isto significa que diagramas do tipo IV são difíceis de se obter experimentalmente, pois produz solidificação abaixo do LCEP, e também acima deste.

Diagramas de fases Tipo VI

Quando os componentes de sistemas binários exibem algum grau de associação devido à formação de pontes de hidrogênio, aparece uma zona de coexistência líquido-líquido com um lócus crítico que nasce num LCEP e termina em um UCEP. Em ambos os pontos das fases líquidas se fazem idênticos na presença de uma fase gasosa e desaparece a interfase líquido-líquido.

2.4 Equações de Estado e Estrutura da PSRK

As propriedades termodinâmicas dos petróleos têm sido descritas com sucesso, ao longo dos anos, a partir de modelos que foram sofrendo adaptações às condições cada vez mais severas nos processos da indústria petrolífera, apresentando resultados mais precisos para sistemas com comportamento altamente não-ideal (Heptinne e Behar, 2006).

A modelagem de sistemas típicos encontrados na produção de hidrocarbonetos inclui três tipos básicos de cálculos, sendo eles: equilíbrio de fases; comportamento volumétrico e propriedades termofísicas. O comportamento de fases dos sistemas, na Engenharia Química em geral, têm sido descrito através de

equações de estado (EoS), usadas também para prever o comportamento de fases de misturas. Inicialmente usadas para componentes puros, as equações de estado tiveram sua aplicação estendida em 1972, quando, na sua forma cúbica (CEoS), foram aplicadas para misturas de compostos apolares e pouco polares (Soave, 1972; Peng e Robinson 1976, Huron et al., 1979). A partir de então, as EoS têm tido um desenvolvimento intenso no sentido de ampliar sua utilização para o cálculo do equilíbrio de fases em misturas polares.

A vantagem de utilização do método das equações de estado está relacionada com sua aplicação para uma ampla escala de temperatura e pressão e para misturas com diversos tipos de componentes, representando de forma satisfatória equilíbrios líquido-vapor; líquido-líquido e líquido-fase supercrítica.

Apesar dos recentes avanços obtidos em regras de misturas envolvendo as equações de estado cúbicas e a energia livre de Helmholtz em excesso (C_{eoS}/A^E), a predição do comportamento volumétrico de líquidos a partir de EoS, permanece como um ponto fraco deste tipo de equação.

A estrutura das equações de estado semi-empíricas parte de uma definição da pressão, na qual assume-se que esta é composta por um termo repulsivo (P_R) e outro atrativo (P_A). Com isso a expressão para a pressão apresenta a forma da Equação 2.1 (Peng e Robinson, 1976).

$$P = P_R + P_A \quad (2.1)$$

onde P_R e P_A podem ser expressas por: $P_R = \frac{RT}{v-b}$ e $P_A = \frac{a}{g(v)}$.

Na expressão para o termo atrativo $g(v)$ é função do volume molar.

2.4.1 Equação de Van der Waals

A equação de van der Waals, apresentada a seguir, foi proposta em 1873 e foi a primeira a representar o equilíbrio líquido-vapor (van der Waals 1891).

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2), Z é o fator de compressibilidade, definido por: $Z = PV/RT$; T é a temperatura; V é o volume; p é a pressão e R é a constante universal dos gases. O parâmetro a é uma medida das forças de atração entre as moléculas e o parâmetro b é o covolume ocupado pelas moléculas.

Apesar de prever de forma qualitativa o comportamento de fases de misturas binárias em condições críticas (van Konynenburg e Scott, 1980), a equação de van der Waals não apresenta precisão para cálculos de equilíbrio de fases e de propriedades críticas.

Para suprir as deficiências da EoS de van der Waals, ao longo dos anos foram feitas muitas modificações na equação a fim de aperfeiçoar sua representatividade das misturas, melhorando em especial o termo atrativo da equação. Algumas destas alterações são apresentadas na Tabela 2.6 (Wei e Sadus, 2000).

Tabela 2.6: Modificações no termo atrativo da equação de van der Waals

Equação	Termo Atrativo
Redlich - Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{RT^{1.5}(V+b)}$
Soave (SRK)(1972)	$\frac{a(T)}{RT^{1.5}(V+b)}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{RT^{1.5}(V+cb)}$
Peng Robinson (PR)(1976)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+b)+b(V-b)]}$
Heyen (1980) (Sandler, 1994)	$\frac{a(T)V}{RT[V^2+(b(T)+c)V-b(T)c]}$
Kubic(1987)	$\frac{a(T)V}{RT(V+c)^2}$
Adachi et. al (1983)	$\frac{a(T)V}{RT[(V-b_2)(v+b_3)]}$
Yu & Lu (1987)	$\frac{a(T)V}{RT[V(V+c)+b(3V+c)]}$
Schwartzentruber & Renon (1989)	$\frac{a(T)V}{RT[(V+c)(V+2c+b)]}$

2.4.2 Equação de Redlich – Kwong

Um dos modelos mais importantes que surgiram das modificações da equação de estado de van der Waals, é a equação de Redlich-Kwong (RK) (Redlich e Kwong, 1949). Este modelo mantém o conceito de esferas sólidas para o tratamento das moléculas, proposto por van der Waals, mas adiciona um termo atrativo dependente da temperatura, como indicado na Tabela 2.6. Com isso, a equação de estado passa a ter a estrutura apresentada pela equação (2.3)

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (2.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{0,4278R^2T_c^{2,5}}{p_c} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b = \frac{0,0867RT_c}{p_c} \end{array} \right. \quad (2.5)$$

Diversos trabalhos foram publicados avaliando a precisão da EoS de Redlich-Kwong, tanto para componentes puros como para misturas, uma vez que a equação pode ser utilizada para misturas, através da aplicação de regras de misturas à seus parâmetros. Joffe e Zudkevitch (1970) utilizaram a EoS de RK para prever a entalpia da fase líquida de compostos puros e de misturas. Seus resultados mostraram ser melhores que outros métodos existentes na época para predição de entalpias. Este trabalho complementou a publicação de Edmister (1963) e Yarborough (1979), na qual a equação de estado foi utilizada para calcular as entalpias de compostos na fase vapor. Além da entalpia, muitas outras propriedades das fases vapor e líquida podem ser previstas com a equação de Redlich-Kwong, como demonstrado no trabalho publicado por Chueh e Prausnitz (1967).

A equação de Redlich-Kwong também foi empregada na predição de propriedades críticas, mostrando ter grande precisão dependendo do ajuste do parâmetro de interação binária da regra de mistura utilizada para o termo a . Joffe e Zudkevitch (1967) usaram a equação de Redlich-Kwong através de um procedimento gráfico para prever propriedades críticas de misturas binárias, obtendo valores condizentes com dados experimentais. Além deste trabalho, há também a publicação de Spear et al. (1969), na qual a predição de propriedades críticas para misturas binárias, utilizando a equação de estado de RK, que foi desenvolvida através de um método numérico.

Muitas outras aplicações e estudos relacionados com a equação de estado de Redlich-Kwong são descritos em Wai e Sadus (2000), juntamente com uma revisão bibliográfica de outras equações de estado.

A equação de estado de Redlich-Kwong sofreu uma modificação no termo a , dependente da temperatura. A contribuição dada por Soave (1972) altera o termo $\frac{a}{T^{1,5}}$, por um termo mais complexo e geral, $a(T)$.

$$a(T) = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P^c} \right) \left(1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right)^2 \quad (2.6)$$

$$m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.7)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P^c} \quad (2.8)$$

onde ω corresponde ao o fator acêntrico.

Esta modificação no termo a , proposta por Soave, possibilitou a reprodução da curva de pressão de vapor de diferentes sistemas. No artigo de 1972, Soave calcula a pressão de vapor de algumas misturas binárias e de hidrocarbonetos, comparando os valores obtidos com dados experimentais. As curvas montadas com dados calculados ajustam-se muito bem às curvas experimentais de pressão de vapor, superando os resultados apresentados pela equação de estado de Redlich-Kwong.

O termo atrativo da equação de van der Waals, sofreu outras modificações importantes. Uma delas foi a proposta por Peng e Robinson (1976), na qual o termo $a(T)$ passa a ter outro tipo de dependência com a temperatura, que aumentou a precisão da equação na predição de pressões de vapor para hidrocarbonetos, bem como de equilíbrios líquido-vapor. Além disso, a equação de estado de Peng-Robinson (PR), também alterou a dependência com o volume, melhorando a predição do volume de fases líquidas.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)+b(v-b)} \quad (2.9)$$

$$a(T) = 0,45724 \left(\frac{R^2 T^{c2}}{P^c} \right) \left(1 + k \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right)^2 \quad (2.10)$$

$$k = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2 \quad (2.11)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT^c}{P^c} \quad (2.12)$$

Em seu artigo de 1976, Ding-Yu Peng e Donald B. Robinson comparam a equação proposta por eles e a de SRK quanto à precisão na determinação de pressões de vapor de substância puras; cálculos PVT e equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas. De maneira geral, as duas equações apresentam bons resultados para os parâmetros comparados, contudo no artigo os autores destacam que para o cálculo de densidade de líquidos a equação proposta por eles fornece valores mais precisos. Também em relação à dados PVT, a equação de Peng-Robinson fornece valores com ajuste melhor com dados experimentais que a equação de SRK.

As equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são as mais utilizadas em sistemas envolvendo processamento de gases e refino de hidrocarbonetos em geral, bem como para a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo compostos apolares. Isto se deve ao fato de que ambas as equações de estado requerem pouco tempo computacional para serem resolvidas; o conhecimento apenas das propriedades críticas e do fator acêntrico do sistema, além de fornecerem previsões confiáveis do equilíbrio de fases do sistema.

2.4.3 Regras de Mistura

As EoS cúbicas são aplicadas, na maioria dos casos, para sistemas multi-componentes. Contudo, na sua forma original fornecem apenas uma idéia qualitativa do equilíbrio de fases de sistemas multi-componentes, uma vez que seus parâmetros

são referentes a compostos puros. A extensão na aplicação das equações de estado a misturas é obtida aplicando-se o mesmo modelo de componentes puros, em conjunto com regras de misturas. As regras de mistura adicionam às equações de estado uma dependência com a composição, a partir de modificações nos parâmetros a e b das mesmas.

Ao longo dos anos foram surgindo diversos tipos de regras de mistura, que possibilitaram que as equações de estado fossem aplicadas também a sistemas altamente não ideais, com comportamento de fases complexo, devido à presença de moléculas de diferentes tamanhos e naturezas químicas.

Segundo proposto por van der Waals em 1873, a aplicação da sua equação de estado (equação 2.2) a misturas poderia ser feita a partir da substituição dos parâmetros a e b pelas expressões a seguir, que constituem a regra de misturas de van der Waals.

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \quad (2.13)$$

$$b_{ij} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j b_{ij} \quad (2.14)$$

Nas equações para a_{ij} e b_{ij} , , quando $i=j$, a_{ij} e b_{ij} correspondem a parâmetros do componente puro i , enquanto que, quando $i \neq j$, a_{ij} e b_{ij} correspondem a parâmetros de mistura.

As regras de mistura de van der Waals descrevem com grande precisão equilíbrios líquido-vapor a altas pressões de misturas de hidrocarbonetos e gases inorgânicos para uma ampla gama de densidades. Além disso, também apresentam bons resultados para a predição de equilíbrios líquido-vapor de misturas de compostos apolares e pouco polares, utilizando apenas um parâmetro de interação binária. Contudo, a mesma apresenta grande imprecisão na predição do equilíbrio com gases orgânicos, bem como para misturas altamente não-ideais, contendo compostos altamente polares (Two et al. 2002).

De maneira geral, este modelo assume que uma equação de estado usada a princípio para compostos puros, pode ser aplicada a uma mistura, se for possível obter valores satisfatórios para os parâmetros de mistura da EoS utilizada, através da expansão da equação de estado na forma virial (Orbey e Sandler, 1998).

A partir das limitações apresentadas pelas regras de mistura de van der Waals, começaram a surgir outras regras de mistura, que pudessem ser facilmente estendidas às EoS já existentes na literatura e que fossem capazes de representar um número maior de sistemas. Dentre as abordagens que surgiram ao longo dos anos, os métodos recentes que combinam a utilização de equações de estado com modelos de energia livre em excesso, tanto de Gibbs como de Helmholtz (G^E e A^E , respectivamente), se apresentam como uma boa opção para a representação do equilíbrio em sistemas complexos, contendo compostos altamente assimétricos, cobrindo uma ampla gama de pressões e temperaturas.

Uma das primeiras regras de misturas bem sucedidas foi a publicada por Vidal (1978) e aperfeiçoada numa publicação de Huron e Vidal (1979), na qual era apresentado um método para a obtenção de regras de mistura a partir de modelos para a energia livre de Gibbs em excesso, que relacionavam de forma satisfatória as regras de mistura com equações de estado cúbicas. Na equação proposta foi inserido um volume reduzido igual a zero, volume molar da mistura v_m igual a b_m e o volume molar de cada componente (v_i) igual a b_i , como volumes de referência, sendo que a pressão de referência foi considerada como sendo a pressão infinita. Nas regras de mistura de Huron-Vidal também se assume que $b_m = \sum (x_i b_i)$, o que implica em: $\lim_{P \rightarrow \infty} Pv^E$, fazendo com que a energia livre de Helmholtz em excesso se iguale à energia livre de Gibbs em excesso, à pressão infinita.

2.4.4 Equação de estado PSRK

A equação de estado PSRK é uma extensão da equação de Soave-Redlich-Kwong, porém usa as regras de mistura de Holderbaum-Gemehling (1991). Essas regras são capazes de prever as interações binárias entre os componentes em

qualquer pressão. O método UNIFAC é usado para calcular o parâmetro de mistura a e inclui todos os parâmetros UNIFAC já existentes. Esse método traz uma grande vantagem: o equilíbrio líquido-vapor (VLE) pode ser calculado para um grande número de sistemas sem a necessidade de introduzir novos parâmetros que devem ser ajustados aos dados experimentais de equilíbrio. A equação PSRK pode ser usada para uma faixa de pressão e temperatura muito mais larga do que a aproximação γ - ϕ UNIFAC e é facilmente estendida a misturas contendo componentes supercríticos.

Duas modificações foram feitas na equação SRK para predizer bem o equilíbrio líquido-vapor tanto de misturas polares como de misturas apolares. A primeira modificação consiste na dependência de temperatura do parâmetro de componente puro a , que era originalmente expresso em termos do fator acêntrico w na equação SRK.

$$a_i = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (2.15)$$

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.16)$$

$$c_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.17)$$

A modificação do parâmetro a com a dependência da temperatura resulta em valores de pressão de vapor suficientemente precisos para substâncias apolares. As expressões propostas por Mathias e Copeman (1983) são usadas na equação PSRK de modo a contribuir na predição para componentes polares:

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) + c_2 (1 - T_r^{0.5}) + c_3 (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad T_r < 1 \quad (2.18)$$

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad T_r > 1 \quad (2.19)$$

O uso de três parâmetros ajustáveis melhora a predição da pressão de vapor de componentes puros para substâncias polares. A segunda modificação consiste na

regra de mistura para o parâmetro a , a equação PSRK utiliza as regras de mistura de Holderbaum-Gemehling que relacionam a energia de Helmholtz em excesso com a equação de estado, ao contrário das regras de mistura de Huron-Vidal que usam a energia de Gibbs em excesso. Usando as regras de mistura de Holderbaum-Gemehling, a expressão explícita da pressão na equação de estado é substituída pela seguinte relação termodinâmica:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (2.20)$$

A energia de Helmholtz é calculada por integração, A^E é obtido por:

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.21)$$

A_i^* e A_m são escritos em termos dos parâmetros da equação de estado. A forma simplificada da fração de empacotamento (V_m/b) é usada:

$$\frac{V_i^{*,l}}{b_i} = \frac{V_m^l}{b} \quad (2.22)$$

com:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.23)$$

Portanto,

$$V_m^E(p = \infty) = 0 \quad (2.24)$$

A regra de mistura é:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E(p) \quad (2.25)$$

onde, Λ é expresso por:

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(\frac{\frac{V_m}{b} + \lambda_1}{\frac{V_m}{b} + \lambda_2} \right) \quad (2.26)$$

Os parâmetros λ_1 e λ_2 dependem da equação de estado, em geral uma equação de estado cúbica é escrita como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)} \quad (2.27)$$

Se a Equação (2.27) for aplicada à pressão infinita, o fator de empacotamento tende a 1,0 e assim $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 0$ para a equação SRK. A energia de excesso de Helmholtz é igual à energia de excesso de Gibbs.

A equação de estado PSRK foi a escolhida para modelar o sistema de equilíbrio de fases nas simulações usando Aspen Plus® (detalhadas no Capítulo 4), uma vez que apresenta boa predição do equilíbrio de fases a altas pressões, por usar as regras de mistura de Holderbaum – Gmehling. Uma vez que usa o método UNIFAC para calcular os parâmetros binários, não introduz novos termos à equação de SRK e pode ser facilmente estendida às condições supercríticas, uma vez que é aplicável a uma ampla faixa de valores de pressão e temperatura (Pressões menores que 350 bar e temperaturas acima de -143°C).

Capítulo 3 Método de Espalhamento de Luz Dinâmica e Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARs)

Uma das informações mais valiosas para compreender a agregação dos asfaltenos é a variação no tamanho das partículas, compreendendo os mecanismos que regem este fenômeno e as variáveis que mais o influenciam. O método de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês: Dynamic Light Scattering) é a técnica mais simples e promissora para o monitoramento de tamanho de partículas no tempo.

3.1 Difração de Luz Dinâmica

O Processo de difração de luz dinâmica, também conhecido como espectroscopia de fóton correlacionada, mede o movimento Browniano das partículas em solução e o relaciona com o seu tamanho. O movimento Browniano das moléculas em um meio é o nome dado ao deslocamento aleatório das moléculas devido às colisões com as moléculas do líquido que as envolve. O processo de difração dinâmica de luz consiste então em iluminar as partículas com um feixe de laser e analisar a intensidade das flutuações na difração de luz.

Sabendo que as moléculas grandes se movimentam mais lentamente que as moléculas pequenas, é possível determinar seu tamanho médio a partir de dados da difusão das moléculas no meio em um dado intervalo de tempo.

Ao incidir um feixe de laser sobre uma partícula, esta irá difratar a luz em todas as direções. Com isso, a luz difratada por cada partícula irá se propagar pelo meio, resultando em interferências entre as ondas difratadas. Esta interferência pode ser destrutiva ou construtiva, tendo como efeito a obtenção de uma média de intensidade da luz difratada que é recebida pelo detector do sistema, como mostra a figura 3.1.

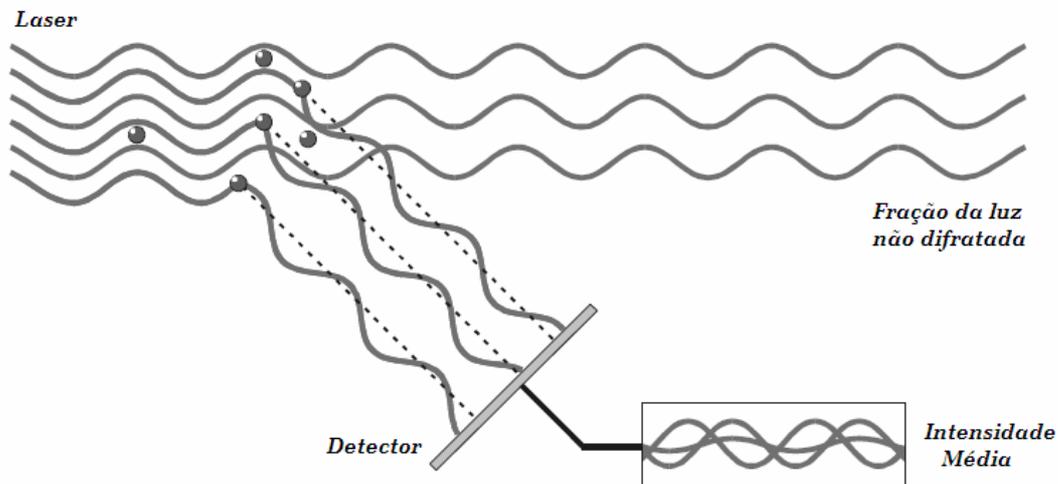


Figura 3.1: Interferência da luz difratada pelas partículas, recebida pelo detector.

3.1.1 Equação de Stokes – Einstein

Como mencionado anteriormente, partículas coloidais (como é o caso dos asfaltenos) suspensas em um meio, estão submetidas ao movimento Browniano, este movimento provoca variações na concentração local o que resulta em heterogeneidades no índice de refração que leva à obtenção do espalhamento Rayleigh.

Um método comumente utilizado para determinar a função de correlação dinâmica, faz uso de um fotodetector que recebe somente a luz espalhada, da maneira descrita acima (pontos de interferência construtiva entre os raios espalhados). Este método é muito utilizado para medidas em sistemas coloidais. Neste caso, o coeficiente de difusão (D) está relacionado com a taxa de decaimento (τ_c) (dada pela Equação 3.1) através da função de correlação dependente do tempo dada pela Equação 3.2.

$$C(\tau_c) = b \left[1 + \varepsilon \exp \left(-\frac{\tau}{\tau_c} \right) \right] \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, b é a linha de base para a correlação, a qual é proporcional à intensidade total.

$$D = \frac{1}{2\tau_c k^2} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, k é o número de onda da luz espalhada ($k = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$), n é o índice de refração do solvente, θ é o ângulo da luz espalhada e λ é o comprimento de onda do feixe incidente, no vácuo.

Com as equações acima apresentadas, obtêm-se informações suficientes para a estimativa do diâmetro hidrodinâmico médio das partículas suspensas na solução (d), através da equação de Stokes-Einstein (equação 3.3), que relaciona o coeficiente de difusão das partículas com o diâmetro médio.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (3.3)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η é a viscosidade cinemática do solvente. De maneira geral, o diâmetro hidrodinâmico é maior que o diâmetro real das partículas, pois compreende uma região ao redor da partícula, na qual ela se movimenta.

3.2 Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS)

Avanços recentes nas técnicas de obtenção de imagens têm influenciado de forma importante a habilidade de estudar sistemas em escalas microscópicas. Técnicas de microscopia simples como microscopia de contraste diferencial de interferência ou de contraste e iluminação, têm desempenhado um importante

papel em, por exemplo, biologia celular e molecular, mas não são capazes de fornecer dados de especificidade química.

Devido a esse fato, técnicas de identificação por imagem têm tido um grande desenvolvimento para complementar a análise de sistemas em escala microscópica. Muitas dessas técnicas, contudo, utilizam métodos de identificação externos, que perturbam o sistema em estudo. Esse é o caso do método de fluorescência, que pode fornecer especificidade molecular, porém o número de compostos fluorescentes endógenos é limitado.

Dentro desse contexto temos que, técnicas de espectroscopia de vibração, utilizam um método de seletividade química intrínseca, que não afeta o sistema, uma vez que cada tipo de molécula apresenta uma frequência de vibração específica. A origem do espectro na microscopia molecular é a emissão e absorção de um fóton, quando a energia de uma molécula sofre alterações.

Na técnica de espectroscopia de emissão, a molécula sofre uma transição de um estado de maior energia para um estado de menor energia, emitindo um fóton, devido à mudança de energia. Na técnica de espectroscopia de absorção, em contrapartida, a absorção de radiação monocromática incidente é monitorada, na medida em que a radiação incidente é variada sobre um espectro de frequências. A energia do fóton emitido ou absorvido, assim como a frequência da radiação emitida ou absorvida, é dada pela condição de frequência de Bohr apresentada na equação 3.4.

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (3.4)$$

Devido à maior facilidade de interpretação dos espectros gerados pela espectroscopia de absorção, essa técnica é mais utilizada que a espectroscopia de emissão (Atkins, 2000).

Um espectrômetro em geral apresenta uma fonte de radiação que emite uma determinada frequência, sendo que o tipo de fonte utilizada varia dependendo do

tipo de radiação que se deseja emitir. Para espectros no infravermelho (IR, do inglês: infrared), utiliza-se uma fonte contendo um arco de mercúrio inserido em um envelope de quartzo. Para radiações próximas do infravermelho (NIR, do inglês: near infrared), utiliza-se um filamento Nernst, que consiste em um filamento cerâmico aquecido, contendo óxidos de compostos lantanídeos. No caso de radiação no espectro visível, são utilizadas fontes de tungstênio/iodo. Em alguns casos a fonte gera uma radiação monocromática, cuja frequência pode variar sobre uma ampla gama de valores.

Localizado em uma posição posterior à fonte de radiação, em geral há um elemento dispersante, o qual não está presente em técnicas que usam radiação monocromática de microondas e lasers. Em espectrômetros de absorção, o elemento de dispersante tem a função de separar as frequências da fonte de radiação em diferentes direções, a fim de possibilitar o monitoramento da absorção da radiação pela amostra.

De maneira geral, os materiais apresentam índice de refração maior para frequências altas e índice de refração baixo para radiações em frequências mais baixas. Desta forma, ao passar por um elemento dispersante, como um prisma ou uma rede de difração, frequências mais altas sofrem uma difração maior que as radiações de frequências mais baixas.

Um terceiro componente presente nos espectrômetros é o detector, que corresponde ao elemento que converte a radiação incidente em corrente elétrica para o processador de sinal ou imagem acoplado ao sistema. Usualmente, a radiação que chega ao detector é modulada, a fim de facilitar que o sinal seja amplificado.

A melhor resolução no sinal obtido ocorre quando a amostra encontra-se no estado gasoso e a baixas pressões, de forma que as colisões entre as moléculas sejam pouco frequentes. Contudo, a fim de obter suficiente absorção para amostras gasosas, o comprimento do caminho livre médio da radiação deve ser longo. Para obter essa condição o feixe de radiação deve atravessar a amostra diversas vezes e para isso são utilizados espelhos localizados paralelamente em cada extremidade da cavidade da amostra.

3.2.1 Espectroscopia Raman

Em 1928 o físico indiano C. V. Raman constatou que as moléculas exibem uma pequena difração inelástica da radiação no comprimento de onda visível, atribuindo este desvio no comprimento de onda da luz a flutuações das moléculas em relação ao seu estado normal. No espectro visível os fótons podem ser difratados de duas maneiras, elástica e inelástica. Na difração elástica (também chamada de Rayleigh), o fóton difratado apresenta a mesma frequência que o fóton incidente. Na difração inelástica (também chamada de Raman), a frequência do fóton difratado é diferente daquela apresentada pelo fóton incidente, sendo que o desvio na frequência corresponde à frequência de vibração da molécula difratando a radiação, fornecendo desta forma informações sobre as ligações presentes na molécula.

O espectro Raman é obtido quando, uma fonte de radiação incide sobre uma amostra e é difratada por esta em diversos ângulos. A radiação incidente provoca a excitação da molécula para um nível de energia maior e subsequente remissão de um fóton de energia maior ou menor à original, como indicado pela Figura 3.2 a seguir (Scoog, Holler e Crouch, 1998).

Durante a irradiação, o espectro da radiação difratada é medido com o auxílio de um espectrômetro, em geral, à 90°. A fim de evitar a ocorrência de fluorescência, os comprimentos de onda de excitação são removidos. As intensidades das linhas geradas pela difração no espectroscópio de Raman, correspondem a 0,001% da intensidade da fonte. Devido a esse fato, aparentemente pode parecer mais difícil detectar e medir as bandas de espectros Raman do que bandas de vibração de infravermelho. Contudo, a radiação Raman difratada está no espectro visível ou próximo do infravermelho, para os quais há detectores mais sensíveis.

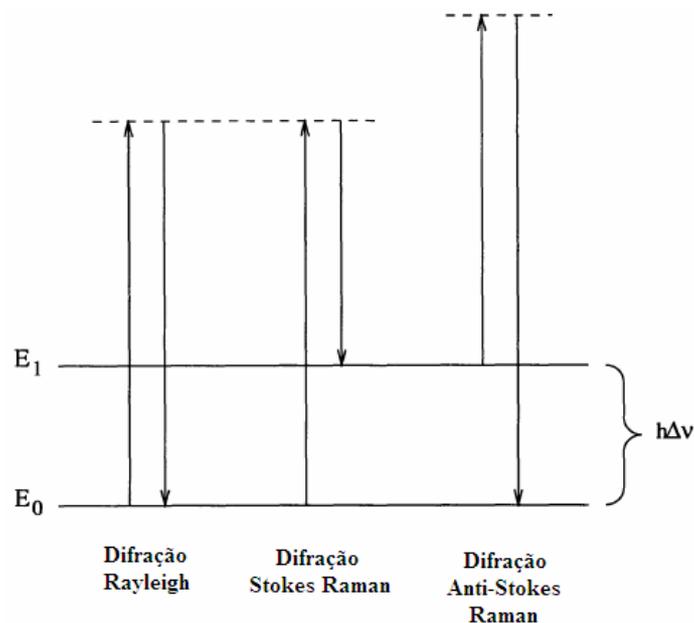


Figura 3.2: Tipos de Difração dos fótons

Na espectroscopia Raman, os níveis de energia são explorados através da análise da frequência presente na radiação difratada pelas moléculas. Quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma amostra e a radiação difratada perpendicularmente ao raio incidente é monitorada, observa-se que apenas 1 em 10^8 dos fótons colide com as moléculas da amostra de forma inelástica, ou seja sofrem difração Raman. Parte destes fótons transfere uma fração de sua energia ao sistema, emergindo com uma energia menor. Estes constituem a radiação Stokes de baixa frequência. Outra parte dos fótons que colidem com as moléculas emergem do sistema com uma energia maior, constituindo a radiação anti-Stokes. Em contrapartida, a radiação difratada na mesma direção do feixe incidente, que não sofre alteração na frequência é chamada de radiação Rayleigh.

Outra forma de interpretar o efeito Raman assume que a luz é difratada por uma molécula livre, como resultado de oscilações do dipolo da molécula induzida pelo campo eletromagnético irradiado. Os deslocamentos de frequência observados entre a radiação incidente e a difratada, correspondem à frequência de vibração das moléculas na amostra em estudo.

Em geral, deslocamentos na frequência da radiação difratada são muito pequenos, sendo que para que estes possam ser percebidos a radiação incidente deve ser monocromática (Atkins, 2000).

O desvio provocado pelo efeito Raman é, usualmente medido em número de comprimentos de onda, que está relacionado com a frequência pela relação a seguir:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.5)$$

Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação, ν corresponde à frequência da radiação incidente e c à velocidade da luz.

No caso da difração Raman, a magnitude do desvio em número de comprimentos de onda não depende da frequência dos fótons incidentes. Desta forma, a difração Raman obtida usando lasers de diferentes frequências pode ser comparada de forma direta.

De acordo com a Figura 3.3 a seguir, temos que o deslocamento na frequência da radiação difratada inelasticamente, considerando que: $(\nu_{ex} + \nu_V) - \nu_{ex} = \nu_V$ (Stoke) e $(\nu_{ex} + \nu_V) - \nu_{ex} = -\nu_V$ (anti-Stoke), corresponde à frequência vibracional ν_V .

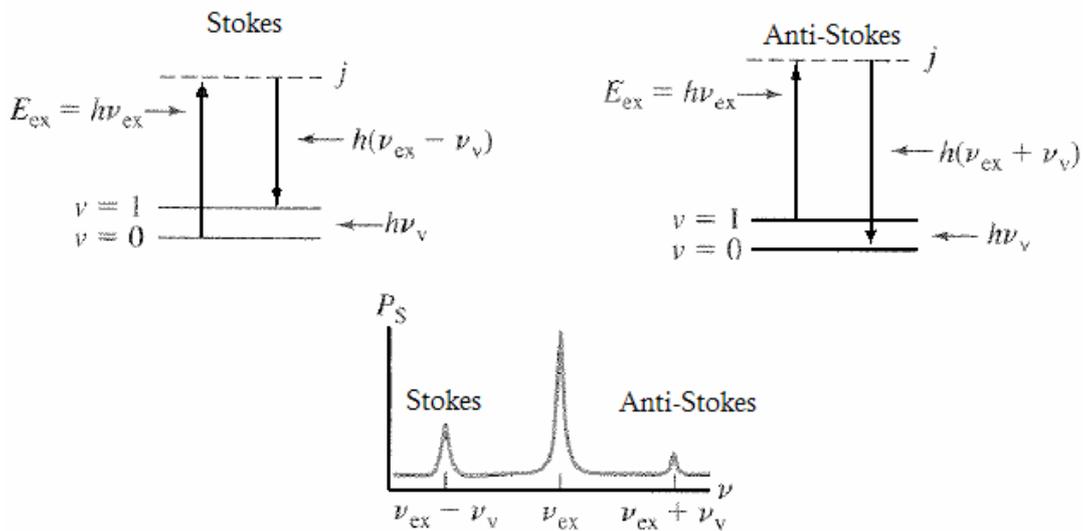


Figura 3.3: Diagramas do espectro Raman (colisões inelásticas dos fótons com as moléculas).

O espectro Raman é a medida das diferentes frequências da radiação difratada pela amostra. Toda vibração molecular que é ativa para a difração Raman, produz um pico no espectro Raman, sendo que a amplitude do desvio Raman corresponde à frequência da vibração molecular.

A fim de obter uma correta interpretação dos dados fornecidos por esta técnica, é necessário determinar qual vibração molecular corresponde a uma banda Raman específica (passo chamado de designação). Após essa primeira etapa, é necessário interpretar as mudanças no espectro Raman, na medida em que a amostra é submetida a diferentes condições de operação.

A forma como a posição das bandas Raman mudam sob diferentes condições, fornece informações sobre a estrutura molecular da amostra sendo observada. Um desvio na localização de um pico, normalmente indica que ligações moleculares foram curvadas ou esticadas.

Na espectroscopia Raman, utiliza-se uma radiação de comprimento de onda relativamente distante da banda de absorção da amostra, para excitação do espectro Raman.

3.2.2 Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS)

Apesar de muito utilizada, a espectroscopia Raman apresenta uma limitação importante que está relacionada com o fato do efeito Raman apresentar um sinal extremamente fraco, com isso os experimentos e a aquisição de dados se torna demorada. Também devido a esse fato, imagens obtidas com essa técnica requerem a utilização de lasers com alta potência e tempos de integração maiores (em torno de 100 ms por pixel).

Em contrapartida, o sinal vibracional obtido com o espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS, do inglês: Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) é muito mais forte, não apresentando, portanto, as limitações da espectroscopia Raman.

No processo CARS, um feixe pulsado a uma frequência ω_p e um feixe Stokes, a uma frequência ω_s se sobrepõem na amostra a ser analisada, interagindo com a frequência de vibração das ligações entre os átomos. Na condição na qual a diferença entre a frequência pulsada e a Stokes ($\omega_p - \omega_s$) coincide com a frequência de uma vibração molecular Raman ativa (Ω_{vib}), as oscilações ressonantes são coerentemente orientadas, o que resulta em um sinal anti-Stokes (ω_{as}) forte, como indicado na Figura 3.4 a seguir.

$$\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s \quad (3.6)$$

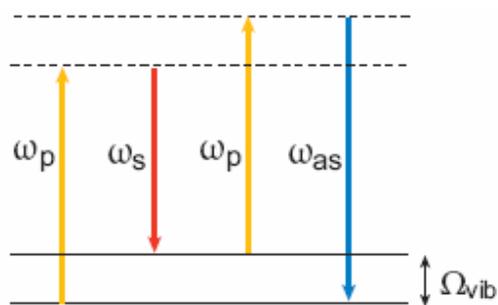


Figura 3.4: Diagrama representativo do processo CARS.

Como é possível observar da Figura 3.4, as frequências pulsada e Raman formam uma sobreposição coerente, nesta situação, considera-se que o sistema encontra-se em dois estados ao mesmo tempo: o estado de referência e o excitado, cuja separação é dada pela frequência de vibração intrínseca da molécula. Os componentes de campo que apresentam frequências mais altas que as da amostra são denominadas de anti-Stokes. A presença do componente anti-Stokes é um indicativo da presença de certos tipos de frequências moleculares e com isso, é possível usar CARS para obter imagens de forma seletiva de moléculas com diferentes frequências de vibração.

A principal vantagem da técnica CARS é que esta técnica fornece um contraste que tem como base a frequência de vibração intrínseca das ligações químicas presentes, dispensando o uso de compostos para destacar as moléculas de interesse. Esse fato é de extrema importância para uma série de aplicações de CARS,

mas em especial, para o caso em estudo este fato é de extrema importância, uma vez que o objetivo é avaliar a cinética de agregação das moléculas de asfalto. Com isso, a adição de uma molécula externa para rotular os asfaltos poderia afetar a forma como as partículas se agregam, resultando na obtenção de dados não representativos do fenômeno real. Outra vantagem que já foi mencionada é a intensidade do sinal obtido com CARS, que é muito mais intenso que o sinal do Raman espontâneo, isso permite a obtenção de imagens utilizando uma potência moderada de excitação. A utilização de uma potência moderada preserva a amostra e reduz o aquecimento da amostra, isso na análise da agregação dos asfaltos representa uma interferência menor na difusão e na solubilidade das partículas de asfalto, novamente resultando em uma análise mais representativa do sistema.

A avaliação da cinética de agregação dos asfaltos tem como ponto importante a quantificação do tamanho dos flocos produzidos. A técnica CARS, por apresentar uma origem não linear, permite a captação de cortes em profundidade da amostra, o que possibilita a construção de imagens em três dimensões, que é fundamental para a avaliação do crescimento e tamanho das partículas. Neste âmbito, a utilização de comprimentos de onda próximos ao infravermelho possibilita a obtenção de imagens em até 0,4 mm de profundidade, excedendo em uma ordem de magnitude o tamanho das partículas observadas nos estágios iniciais do processo de agregação.

3.2.3 Parâmetros para o laser usado em CARS

Na microscopia CARS, um parâmetro de extrema importância é o comprimento de onda do laser utilizado. Com os novos lasers desenvolvidos é possível reduzir o plano de fundo não ressonante, que resulta em um padrão de interferência no segundo plano das imagens obtidas. Esse tipo de interferência é gerada quando o comprimento de onda da fonte pulsada está próximo do pico de ressonância de dois fótons e pode ser minimizada com a utilização de fontes de laser

próximas ao infravermelho (NIR, do inglês: Near Infrared). A Tabela 3.1 a seguir apresenta valores comumente utilizados para os parâmetros dos lasers em microscopia CARS.

Tabela 3.1: Parâmetros usualmente utilizados para os lasers em CARS.

Parâmetro	Faixa ótima
Laser Pulsado	780- 980 nm
Laser Stokes	1000-1300 nm
Duração do Pulso	2-7 ps
Banda Espectral	3-5cm ⁻¹
Energia do Pulso	0,1-1 nJ
Taxa de repetição do Pulso	50-100 MHz

Capítulo 4: Materiais e Metodologia

A seguir estão descritos os materiais e a metodologia seguida para a realização dos experimentos que compõe esta dissertação.

4.1: Equipamento: Descrição da planta piloto

A planta piloto de desasfaltação supercrítica é constituída de unidades básicas descritas a seguir:

- Vaso Pulmão;
- Vaso Extrator;
- Vaso separador (Ciclone);
- Bombas para os solventes;
- Filtros;
- Banho termostático.

Uma foto da planta é apresentada a seguir (Figura 4.1(A)), juntamente com um fluxograma do processo (Figura 4.1(B)).



(A)

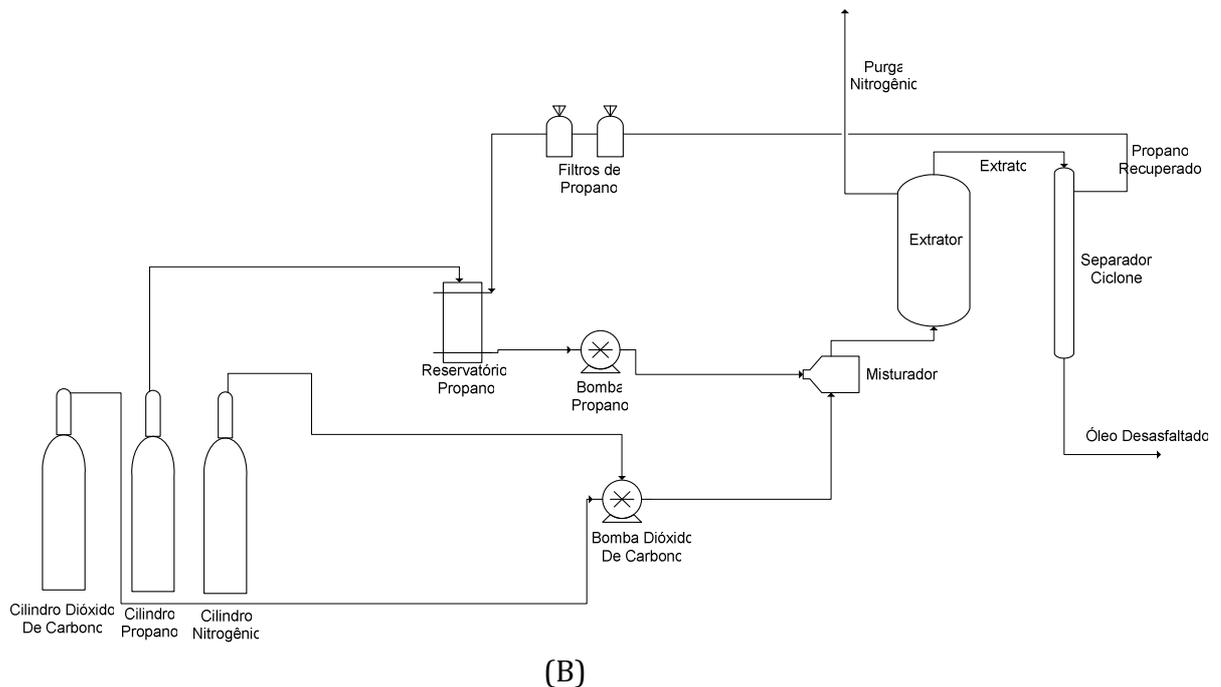


Figura 4.1: (A) Foto da planta piloto de desasfaltação supercrítica. (B) Fluxograma simplificado do processo.

4.1.1: Vaso Pulmão

O vaso pulmão constitui o sistema de armazenamento do solvente que será alimentado ao sistema. Nele é armazenado o solvente proveniente do cilindro acoplado à unidade e o solvente recuperado por meio de reciclo. Esta unidade é utilizada exclusivamente para o caso no qual o solvente empregado é o propano, uma vez que o sistema não foi projetado para atingir as condições de pressão e temperatura necessárias para a recuperação do CO₂.

Este vaso é composto por coluna de pressão, na qual o solvente é mantido a uma pressão de até 13 kgf/cm², e uma serpentina de resfriamento, alimentada pelo mesmo banho termostático que resfria o restante da planta. A coluna de pressão é composta por um cilindro metálico; quatro tirantes de aço, presos às tampas das extremidades por meio de parafusos de cabeça cilíndrica sextavada interna; um visor transparente de nível graduado e uma camisa de acrílico transparente, com aproximadamente 290 mm de altura. O monitoramento da pressão é efetuado

através de um transmissor e indicador de pressão (Zürich®, modelo PLN-2-P), que opera na faixa de 0 a 15 kgf/cm².

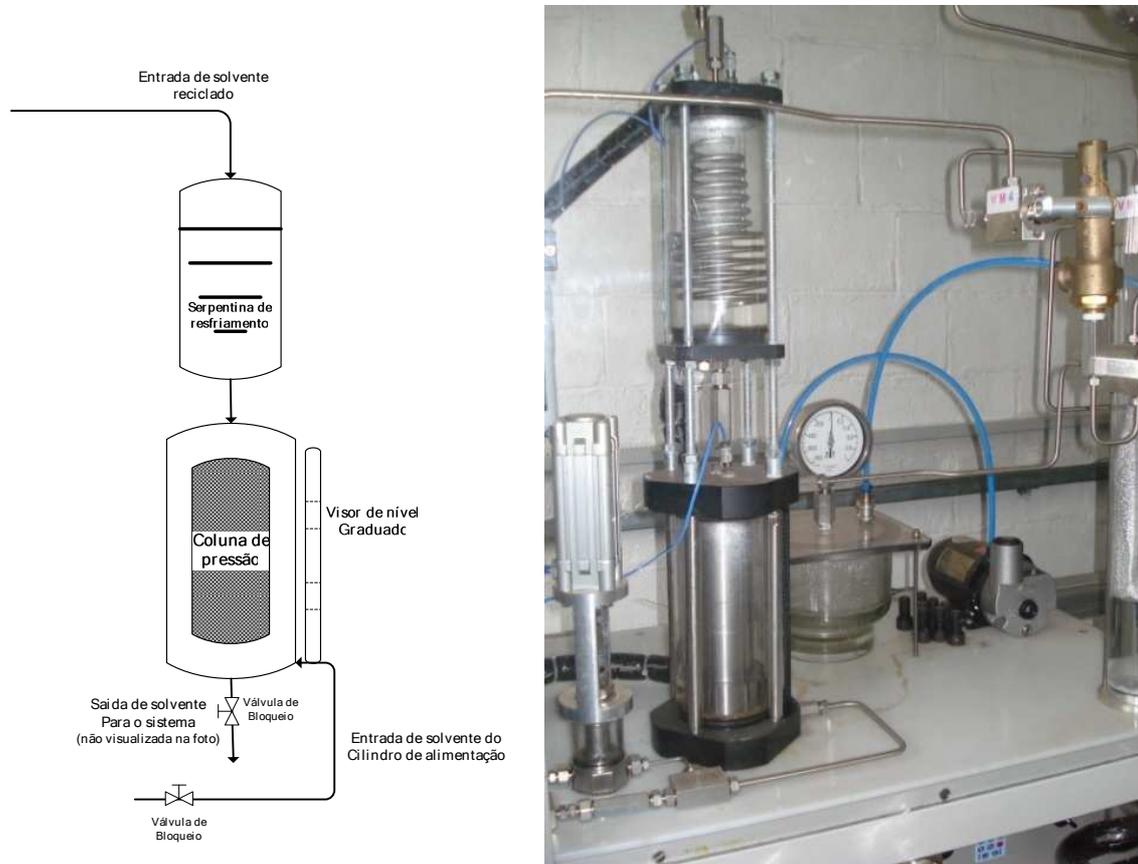


Figura 4.2: Imagem esquemática do vaso pulmão com descrição de seus componentes

4.1.2 Vaso Extrator

A unidade de extração é composta por um vaso de pressão de 3 (três) litros construído em aço, com dimensões externas de 137mm x 665mm (diâmetro x altura), projetado para suportar pressões de até 700 bar.

O módulo de extração também é constituído por um sistema de aquecimento localizado nas extremidades do vaso, composto por resistências; termopares e controladores e indicadores de temperatura, para garantir a manutenção das

condições de trabalho. Além do aquecimento presente no vaso, a linha de entrada de solvente (localizada na parte inferior da unidade) está equipada com uma serpentina de aquecimento, a fim de promover o aquecimento do solvente, previamente à sua entrada no extrator. A pressão é controlada manualmente, sendo apenas medida por um transmissor de pressão (Zürich®, modelo PLN-2-P), que opera na faixa de 0 a 500 kgf/cm².

Todas as linhas de entrada e saída do módulo apresentam um conjunto de válvula de bloqueio associada a uma válvula micrométrica, a fim de assegurar que não haja perda de pressão, além de possibilitar o controle da vazão. A Figura 4.3 a seguir apresenta uma ilustração esquemática do vaso extrator, juntamente com uma foto da unidade instalada na planta piloto. A Figura 4.3 apresenta uma foto do medidor de pressão localizado na saída do vaso pulmão.

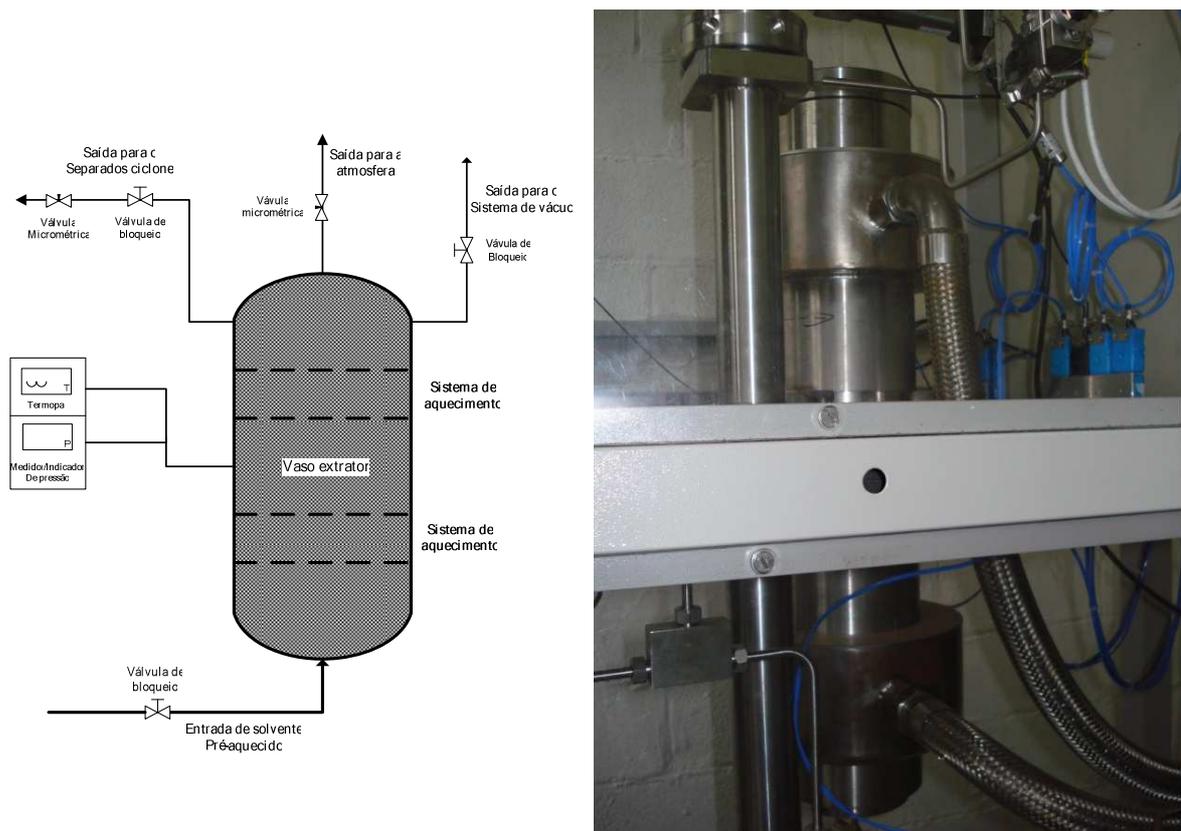


Figura 4.3: Figura esquemática e foto do vaso de extração.

4.1.3 Vaso Separador (Ciclone)

O ciclone é composto por uma coluna em aço inox 316, com um volume de 500 ml, projetada para operar a pressões de até 194 Bar. A Figura 4.4 a seguir apresenta um esquema do vaso separador juntamente com uma foto da unidade instalada na planta piloto. O vaso está equipado com um sistema de resistências, acopladas aos controladores de temperatura, na parte superior e inferior, que promovem o aquecimento do sistema, que pode ser regulado de forma a gerar um gradiente de temperatura no interior do ciclone, promovendo uma separação mais eficiente do solvente e do óleo desasfaltado. Assim como no extrator, as linhas de saída e de entrada do vaso então equipadas com válvulas de bloqueio associadas a válvulas micrométricas, que permitem um controle maior do fluxo.

A separação do solvente e do óleo desasfaltado, é promovida pela diferença de pressão entre o extrator e o vaso ciclone, sendo que o último é mantido a pressão ambiente. O solvente vaporizado pela separação flash que ocorre no vaso é retirado do sistema por uma saída na parte superior da unidade ciclone.

A recuperação do solvente somente é conduzida quando o solvente utilizado é o propano, sendo o CO₂ liberado para a atmosfera pelo sistema de exaustão acoplado à planta. Uma vez retirado do sistema de separação ciclone, o propano passa por uma linha que apresenta dois filtros em série, utilizados para remover resíduos de extrato que possam ter sido arrastados. Após os filtros, o solvente retorna ao vaso pulmão, passando primeiramente pelo sistema de resfriamento, assim como foi descrito para o propano proveniente dos cilindros de alimentação.

A ausência de reciclo do CO₂ se deve ao fato de que, o processo de liquefação do CO₂ requer uma pressão muito elevada ou uma temperatura muito baixa, e mantê-lo nessas condições exigiria uma adequação da planta piloto que foge do escopo do projeto.

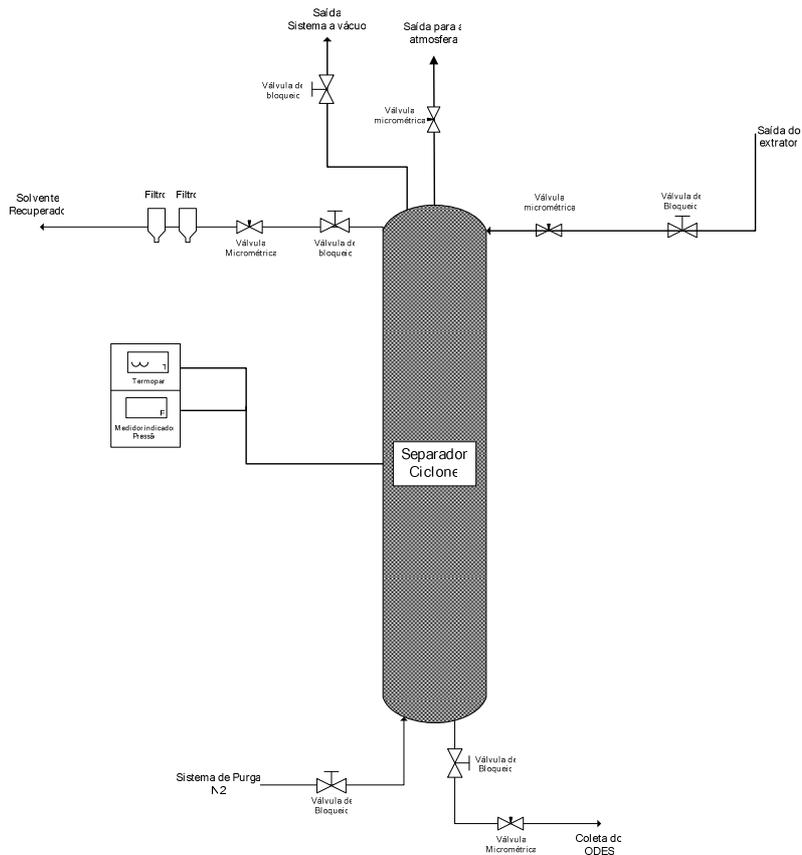


Figura 4.4: Figura esquemática e foto do vaso separador.

4.1.4 Bombas Pistão Para os Solventes

A planta piloto possui três linhas de entrada de gases, sendo uma utilizada para a purga de nitrogênio (N_2) e as duas restantes para os solventes. Os solventes são alimentados à planta através de duas bombas pistão de deslocamento positivo, (Modelo AUTIC Ind. Com.) com cabeças resfriadas por um fluido refrigerante, para evitar que ocorra a vaporização do gás na expansão que ocorre na entrada da bomba. A vazão de alimentação é controlada através da variação na frequência do pistão das bombas.

As bombas podem operar individualmente (sendo uma utilizada para bombear o CO_2 e a outra o propano), ou em conjunto, para o caso no qual é utilizado

um co-solvente. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam diagramas esquemáticos e a foto das bombas na planta piloto.

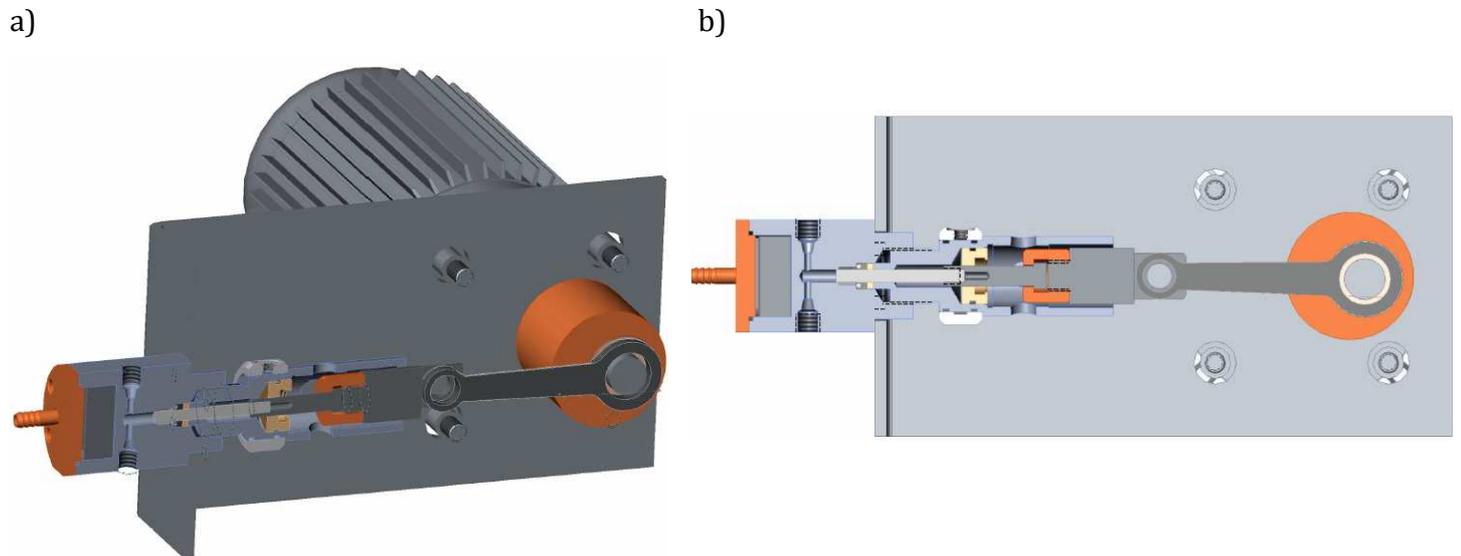


Figura 4.5: a) Corte esquemático lateral da bomba de alimentação de solvente. b) Perspectiva lateral da bomba.



Figura 4.6: Foto das bombas pistão instaladas na planta piloto, sendo uma para o propano (esquerda na foto) e outra para o CO₂ (direita na foto).

4.1.5 Sistema de Refrigeração

A planta piloto está equipada com um banho termostático circulante (TECNAL®, modelo TE-184), apresentado na Figura 4.7, que percorre, essencialmente, o corpo do vaso pulmão e a cabeça das bombas. O banho tem capacidade para atingir uma temperatura de -5°C , sendo suficiente para a utilização no resfriamento do propano. A fim de possibilitar que o banho atingisse a temperatura mínima prevista, o líquido refrigerante utilizado, consistiu em uma mistura de água e etileno glicol, em uma razão de, aproximadamente, 1:1.



Figura 4.7: Banho Termostático.

4.1.6 Instrumentação

A planta piloto apresenta instrumentação composta basicamente por instrumentos de medida de pressão e controle de temperatura.

Apesar da planta não estar equipada com controladores de pressão, em pontos sensíveis da unidade foram utilizadas válvulas de alívio, a fim de evitar que a pressão excedesse o limite de operação. Um dos pontos é o vaso pulmão, que está

projetado para suportar pressões de até 13 kgf/cm^2 , em razão do visor de nível graduado. Outro ponto é o vaso separador (ciclone), cuja válvula de alívio está ajustada para liberar a pressão, caso esta exceda 15 kgf/cm^2 . A Figura 4.8 a seguir ilustra, de forma esquemática, a estrutura interna da válvula de alívio projetada pela AUTIC Ind. Com. A estrutura interna da válvula de bloqueio é apresentada na Figura 4.9.

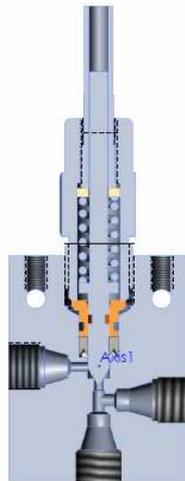


Figura 4.8: Estrutura interna da válvula de alívio.

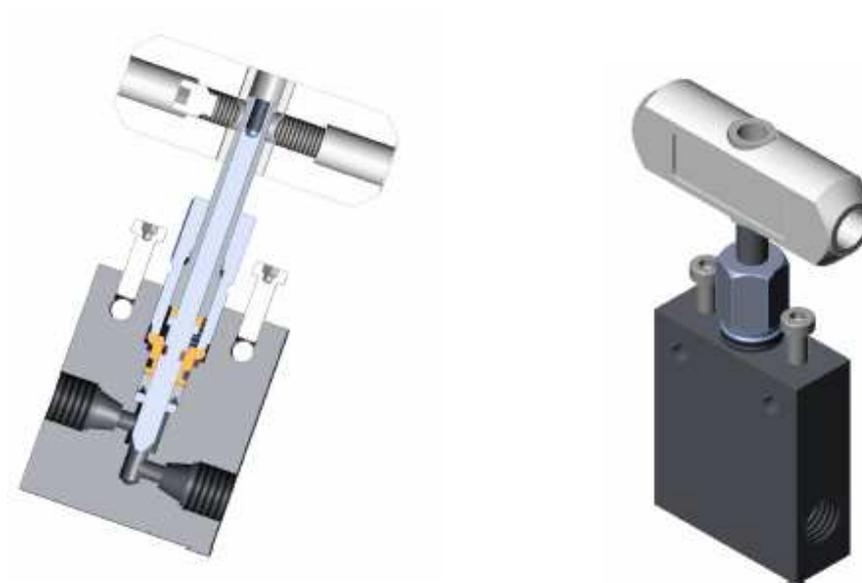


Figura 4.9: Estrutura interna e externa da válvula de bloqueio

Além das válvulas de alívio, o sistema de monitoramento de pressão apresenta dois, manômetros Bourdon - Zürich (modelo Zi150-1 0-1000 1/4"), localizados no vaso extrator e no vaso pulmão; um manômetro digital de precisão (PLN 2P (0-15bar) 110V-1/4"), localizado no vaso separador e um manômetro digital (PLN 2P (0-500 Bar) 110V-1/4") com alarme, localizado no misturador estático, na saída das bombas pistão.

Os termopares de medida de temperatura são do tipo J no vaso de extração, nas válvulas micrométricas encamisadas e no sistema de pré-aquecimento do propano localizado na tubulação de entrada do extrator. No vaso pulmão de solvente, o termopar utilizado é do tipo T. Todos os termopares estão ligados aos controladores de temperatura com mostradores no painel do equipamento. Os controladores foram montados pela própria empresa AUTIC.

O fluxo de solvente na planta é medido na saída do vaso ciclone, por um medidor e totalizador de fluxo Dwyer®.

4.2 Procedimentos

4.2.1 Pré-Partida:

- Ligar o sistema de exaustão do laboratório e verificar seu funcionamento. A unidade não deve ser utilizada caso este sistema não esteja funcionando adequadamente;
- Verificar que as linhas do sistema estejam limpas e desobstruídas e confirmar que todas as válvulas do sistema estejam fechadas;
- Ligar o banho termostático responsável pelo resfriamento do solvente no vaso pulmão; na sucção das bombas e na saída do vaso separador;

- Regular a pressão na saída da válvula de alimentação de solvente de *make-up* (cilindro acoplado à planta piloto), para que a pressão do vaso pulmão de solvente permaneça constante, garantindo que o solvente seja mantido no estado líquido;
- Alimentar a amostra na coluna de extração. Em seguida, fechar a coluna, utilizando as ferramentas adequadas para a vedação da tampa;
- Permitir a passagem entre o vaso pulmão de propano e a bomba de solvente, abrindo a válvula de bloqueio presente na linha;
- Abrir as válvulas de bloqueio da linha que liga o cilindro de N₂ à coluna de extração;
- Realizar a purga de N₂ no sistema por 10 minutos, a fim de retirar o ar presente nas linhas e vasos da planta. Em seguida, o N₂ deve ser liberado, utilizando-se o sistema de vácuo;
- Uma vez concluído o procedimento de purga de N₂, deve-se interromper o funcionamento do sistema de vácuo, fechar as válvulas e iniciar a alimentação do solvente ao vaso extrator, até que a pressão se iguale à do vaso pulmão;
- Ligar o sistema de pré-aquecimento de solvente e aquecimento da coluna de extração e aguardar até que a temperatura atinja as condições de processo;
- Verificar a existência de qualquer vazamento de gás no processo, através do monitoramento da pressão nos vasos.

4.2.2 Procedimentos de Partida da Unidade.

- Uma vez completado o procedimento de pré-partida, é possível iniciar a alimentação do solvente, abrindo-se a válvula de retenção da linha entre o vaso pulmão e alinhar a coluna de separação com o vaso pulmão de solvente abrindo a válvula de bloqueio. Uma válvula de retenção impede o retorno para o vaso de separação caso a pressão esteja maior no vaso de separação;
- Abrir a válvula de retenção que liga a coluna de extração ao vaso separador, porém mantendo a válvula micrométrica dessa mesma linha fechada, impedindo a passagem de fluido entre os vasos, porém preparando o sistema para a etapa de alimentação do vaso ciclone, com o extrato;
- Ligar a bomba de alimentação do solvente até que a pressão de trabalho seja atingida;
- Abrir lentamente a válvula micrométrica da linha entre o extrator e o vaso separador, a fim de iniciar a operação do sistema. A abertura da válvula deve ser tal que a pressão da coluna de extração seja mantida no nível de trabalho definido;
- Ajustar a vazão da bomba de solvente para que o sistema opere em estado estacionário;
- Monitorar as variáveis de processo constantemente e efetuar as correções necessárias para manter as condições de trabalho, até que não seja obtido mais nenhum extrato na coluna de separação.

4.2.3 Procedimentos de Parada

- Desligar o sistema de aquecimento do solvente e da coluna de extração.
- Reduzir a vazão das bombas para um nível mínimo a ser determinado de acordo com a faixa de vazão das bombas.
- Bloquear a entrada de solvente para a coluna de extração, através do fechamento da válvula de bloqueio, e imediatamente após esta ação parar as bombas.
- Fechar as válvulas de bloqueio das linhas que ligam o cilindro de solvente (sistema de *make-up*) e o vaso pulmão ao restante da planta.
- Aumentar a pressão de N₂ na saída da válvula reguladora do cilindro.
- Abrir as válvulas micrométricas que ligam as colunas de extração e separação ao cilindro de N₂ e iniciar a despressurização das colunas.
- Após a pressão destas colunas terem atingido a pressão do cilindro de N₂, liberar a passagem de N₂ para as colunas e efetuar o *stripping* do resíduo e do produto extraído durante 15 min com N₂.
- Abrir as colunas e realizar a coleta do material.
- Realizar a limpeza do sistema para evitar o entupimento de linhas e bloqueio de válvulas, utilizando produtos que solubilizem os resíduos sem prejudicar a estrutura das partes do sistema.

4.2 Modo de Operação

A planta piloto de desasfaltação opera em regime de batelada. Desta forma, o processo na unidade inicia-se com a alimentação da carga no extrator. Cargas de diferentes naturezas podem ser utilizadas neste processo. Os testes conduzidos para a instalação da planta e ajuste do projeto, que serão detalhados a seguir, utilizaram óleo de palma, para testes iniciais de obtenção de β -caroteno e resíduos de petróleo do processo de destilação a vácuo.

Uma vez alimentada a carga, o extrator é fechado e os sistemas de aquecimento são acionados. Quando o sistema atinge a temperatura de trabalho (*set point*), inicia-se a alimentação do solvente, ainda no estado subcrítico. A forma de alimentação do solvente varia de acordo com o solvente que é utilizado.

Ao se utilizar o CO₂ como solvente, o cilindro de gás que alimenta a unidade piloto é conectado diretamente a entrada da bomba de CO₂, que passa a alimentar o CO₂ ao extrator. Como foi dito anteriormente, a cabeça da bomba é resfriada com um fluido refrigerante que circula por diversas partes do sistema, o que garante que o CO₂ seja bombeado ao sistema no estado líquido.

Contudo, a utilização do propano como solvente exige etapas adicionais que precedem o bombeamento, a fim de garantir que este seja mantido no estado líquido. Isso se deve ao fato de que a pressão de vapor do propano puro a 25°C é, aproximadamente, 10 bar. Esta baixa pressão de vapor do propano nas condições ambientes faz com que pequenas perdas de carga nos acidentes presentes nas linhas (cotovelos, válvulas, bifurcações, etc) sejam suficientes para vaporizá-lo.

A fim de garantir que o propano seja mantido no estado líquido até a saída da bomba, a conexão de saída do cilindro de armazenamento de propano está conectada à entrada do vaso pulmão (descrito acima no item 4.1.1), sendo resfriado na primeira secção do vaso e armazenado a uma pressão de até 13 kgf/cm², antes de ser liberado para a entrada da bomba de alimentação.

Após a alimentação do solvente ao sistema e, uma vez atingidas as condições de trabalho (pressão e temperatura pré-estabelecidas), inicia-se a contagem do

tempo de residência, que determina o tempo de contato entre o solvente e o resíduo de petróleo.

A etapa seguinte à extração é a separação do extrato e recuperação do solvente. Uma saída na parte superior do vaso extrator, equipada com uma válvula micrométrica, permite que o extrato seja lentamente liberado para o vaso separador, enquanto que os asfaltenos, que precipitaram na etapa de extração, permanecem retidos no vaso extrator. A liberação controlada do extrato tem o objetivo de favorecer a separação entre o extrato e o solvente, que ocorre por meio de um processo flash no vaso ciclone.

Como última etapa, tem-se a recuperação do solvente que, como mencionado anteriormente, é executada somente para o processo no qual se utiliza o propano como solvente. Para os casos nos quais se utiliza o CO₂, o solvente separado é liberado para o sistema de exaustão ligado à planta piloto. Uma vez separado do óleo desasfaltado (DAO), o propano segue por uma saída na parte superior do ciclone, passando por dois sistemas de filtro, que removem impurezas arrastadas pelo solvente, sendo finalmente realimentado ao vaso pulmão, no qual é armazenado para futuras corridas.

4.3 Solventes Utilizados

Como mencionado na descrição do equipamento, a planta piloto foi projetada tendo em vista que, inicialmente foram utilizados dois solventes distintos, sendo um deles o propano, por ser o solvente utilizado nas refinarias para a desasfaltação com fluido supercrítico e o dióxido de carbono (CO₂), por ser um solvente clássico nos processos convencionais de extração supercrítica.

O propano por ser um solvente parafínico leve, a baixas temperaturas, remove completamente resíduos de graxa e a altas temperaturas pode ser utilizado para precipitar diferentes resíduos de petróleo, devido às variações observadas nas suas propriedades químicas, na região em torno de seu ponto crítico (Wilson et al.,1936).

O CO₂, por sua vez, como foi mencionado anteriormente, é o solvente mais utilizado nos processos de extração supercrítica e por esse motivo foi utilizado nos testes. Ainda, a estabilidade química deste gás é outra vantagem para a sua aplicação nos testes iniciais com a planta piloto.

O CO₂ e o propano utilizados nos testes iniciais e nos testes em branco conduzidos na planta piloto foram fornecidos pela White Martins®.

4.4 Métodos Utilizados para a Caracterização do Resíduo de Petróleo α Utilizado

A seguir encontram-se descritas as análises de caracterização do resíduo de vácuo 400°C₊ do petróleo Alpha, utilizado nos testes iniciais da planta piloto. As análises de caracterização obtidas para esse resíduo foram: densidade (°API), densidade relativa, viscosidade cinemática, ponto de fluidez, enxofre, nitrogênio básico, nitrogênio. Todas as análises foram realizadas pelo centro de pesquisas CENPES (PETROBRAS).

4.4.1 Densidade (°API) e Densidade Relativa (a 20/4°C)

A densidade do petróleo, em °API e a densidade relativa (em relação à água) a 20/4°C, foram determinadas pelo método padrão ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D1298.

4.4.2 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez de uma amostra é definido como a temperatura 3°C superior à temperatura na qual a amostra não apresenta movimento invertido no

compartimento que a contém. O método usado para determinar o ponto de fluidez foi o método ASTM D 5930.

4.4.3 Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é determinado, também por um método padrão ASTM, número D 4530-06.

De acordo com o que é apresentado por Watt e Roussis (2006), a quantidade de resíduo de carbono de um petróleo cru é inversamente proporcional ao conteúdo de asfalto.

4.4.4 Asfaltenos

O teor de asfaltenos foi determinado através do método ASTM D 6560.

4.4.5 Nitrogênio Básico

O método utilizado para determinar o nitrogênio básico foi o método UOP (Universal Oil and Products) 269. Este método é usado para determinar o nitrogênio básico em destilados de petróleo e pode ser aplicado para ambas as amostras coloridas e claras sem nenhuma dificuldade. A faixa de detecção para os destilados de petróleo está entre 0,0001 a 1,0 massa-%nitrogênio, enquanto para materiais viscosos, tais como, óleos pesados, a faixa é de 0,001 a 5,00 massa-%nitrogênio. Este método pode fornecer resultados errôneos para materiais contendo bases ou compostos nitrogenados (exemplo: destilados lavados- cáusticos contendo sabão, ou óleo cru contendo bases inorgânicas).

4.4.6 Nitrogênio Total

Compostos nitrogenados, presentes no óleo cru, são responsáveis por diversos problemas no processamento de petróleo, como envenenamento de catalisadores. O método utilizado para determinar o nitrogênio total foi o método ASTM D4629-02. Neste método, cortes de destilados do petróleo são analisados por combustão oxidativa e quimiluminescência. Esta análise é trabalhosa e envolve destilação e titulação.

4.4.7 Número de Acidez Total

O número de acidez total foi determinado pelo método ASTM D 664. Este número normalmente é escrito como número de neutralização, este teste prediz a acidez de um óleo pela fração de destilado. Normalmente uma amostra de óleo é dissolvida em uma mistura de Tolueno, Isopropil Álcool (IPA) e Água. A solução resultante é titulada com hidróxido de potássio e os resultados são expressos como mg KOH por grama de amostra (Watt e Roussis, 2006).

4.4.8 Análise SARA

A análise SARA foi feita utilizando-se a técnica de cromatografia em camada delgada (*TLC-FID*), que é um caso particular da cromatografia líquida. A *TLC-FID* é uma técnica de separação de substâncias baseada na diferenciação por afinidade à uma fase sólida estacionária. Tradicionalmente, as análises de *TLC-FID* (*TLC: thin layer chromatography - FID: flame ionization detector*) são conduzidas sobre placas de alumínio ou vidro, recobertas por uma fina camada sólida porosa (usualmente sílica). Esta técnica fornece dados semi-quantitativos das proporções de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas presentes no petróleo analisado.

Por balanço de massa, é possível obter também uma estimativa da quantidade de asfaltenos (Gama, 2008).

4.4.9 Análise de Metais

Os óleos crus apresentam grande variação na concentração de metais, que está principalmente associada à região de extração. A determinação da quantidade e tipos de metais presentes é de grande importância, uma vez que estes podem afetar o processamento do petróleo, contaminando catalisadores (Watt e Roussis, 2006). De maneira geral, os metais são analisados por espectroscopia de emissão por plasma acoplado indutivamente, ICPES (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*) ou por fluorescência de raios X, dependendo da concentração da amostra.

4.5 Caracterização do Resíduo 400°C₊ do Petróleo α

Os resultados da caracterização fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS do resíduo 400°C₊ do petróleo α são apresentados nas tabelas a seguir.

A Tabela 4.1, apresenta os resultados das análises de densidade (°API), densidade relativa, ponto de fluidez, resíduo de carbono Micro, asfaltenos, nitrogênio básico, nitrogênio total, e número de acidez total.

Tabela 4.1: Resultados da análise de caracterização do resíduo 400°C+ do petróleo α .

Análise	Resultado	Método
Densidade (°API)	8,8 °API	D 1298 (densímetro)
Densidade relativa (a 20/4°C)	1,0043	D 1298 (densímetro)
Ponto de fluidez	36 °C	D 5950 (3°C)
Resíduo de carbono Micro	17,7 % m/m	D 4530-06
Asfaltenos	4,67 % m/m	D 6560
Nitrogênio básico	1010 mg/kg	UOP 269
Nitrogênio Total	2161 mg/kg	D 4629-02
Número de acidez total	0,31 mg KOH/g	D 664

Os resultados referentes à estimativa de quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos são apresentados na tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2: Análise SARA do resíduo 400°C+ do petróleo α .

Análise SARA	Resultado	Método
Hidrocarbonetos-Saturados	8,6 % m/m	TLC-FID
Hidrocarbonetos-Aromáticos totais	66,0 % m/m	TLC-FID
Resinas	13,0 % m/m	TLC-FID
Asfaltenos	12,0 % m/m	TLC-FID

A Tabela 4.3 mostra os resultados das análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e análise elementar orgânica (oxigênio).

Tabela 4.3: Análise C/H/N.

Análise CHN	Medida (% m/m)
Carbono	84,9 % m/m
Hidrogênio	10,5 % m/m
Nitrogênio	< 0,3 % m/m
Análise Elementar Orgânica (Oxigênio)	0,4 % m/m

Os resultados da análise de metais são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Caracterização do resíduo 400°C+ do petróleo α .

Análise de Metais	Resultado
Bismuto	< 3 mg/kg
Zinco	< 27 mg/kg
Cobre	2 mg/kg
Níquel	20 mg/kg
Ferro	3 mg/kg
Manganês	< 20 mg/kg
Vanádio	61 mg/kg
Bário	< 2 mg/kg
Cálcio	93 mg/kg
Fósforo	<15 mg/kg
Silício	<6 mg/kg
Cloro	<50 mg/kg
Enxofre	5,2843 mg/kg

A caracterização do petróleo é uma etapa importante no trabalho com resíduos, uma vez que permite a predição de propriedade e do comportamento do óleo, permitindo um ajuste adequado das condições de processo. As informações obtidas desta caracterização irão possibilitar avaliar a eficácia da planta piloto de desasfatação supercrítica, na extração de óleo desasfaltado, através da comparação das características iniciais e finais de cada uma das correntes de processo.

4.6 Obtenção dos Diagramas Ternários no Simulador ASPEN

A simulação do sistema, através do estudo do equilíbrio de fases, é importante para obter uma estimativa do comportamento e relação entre os diferentes compostos presentes, possibilitando avaliar as condições operacionais e como elas afetam o sistema. Esta avaliação é feita através da estruturação do equilíbrio em diagramas ternários, representando a miscibilidade entre as fases em função da variação da proporção de cada composto no meio. Desta forma, através da variação da temperatura e pressão dos diagramas, é possível estimar as melhores condições do sistema para promover a separação, em uma primeira etapa dos asfaltenos em relação ao resíduo de petróleo e, posteriormente, do óleo deasfaltado em relação ao solvente.

4.6.1 Definição dos Componentes da Mistura

A seguir são descritas as etapas para a obtenção dos diagramas ternários dos sistemas que serão abordados na parte experimental na planta piloto. Basicamente, os sistemas consistem na mistura de asfaltenos/ óleo/ solvente, sendo que, como foi mencionado anteriormente, foram utilizados dois solventes: o CO₂ e o propano, com o primeiro sendo o principal solvente estudado nesta dissertação, uma vez que é de mais fácil manuseio, sendo portanto o primeiro utilizado nos testes iniciais com a planta piloto.

Sabendo que o petróleo apresenta uma composição complexa e de difícil especificação, para a construção dos diagramas usando o simulador de processos ASPEN, foi necessário assumir simplificações para representar cada uma das fases.

Tendo em vista as limitações apresentadas pelo software de simulação e, levando em conta que os diagramas irão fornecer uma estimativa qualitativa do comportamento de fases do sistema, assumiu-se que cada fase poderia ser representada por uma molécula chave, que apresentasse as principais

características e propriedades específicas de cada grupo, sendo que para o caso do solvente, a simplificação não precisou ser feita, uma vez que se trata de um composto definido.

Desta forma, sabendo que o petróleo α utilizado trata-se de um óleo predominantemente parafínico (característica da maior parte dos petróleos brasileiros), para representar a fração de óleo da mistura, foi escolhida uma molécula de parafina contendo em torno de 20 carbonos, mais precisamente o N-Docosano ($C_{22}H_{46}$), cujas propriedades estão presentes no banco de dados do simulador. Considerando que as parafinas são hidrocarbonetos lineares, compostos por cadeias que variam de 18 a 60 carbonos e, considerando que parafinas com cadeias muito longas apresentam ponto de fusão elevado, temos que parafinas com cadeias com cerca de 20 carbonos apresentam propriedades similares às do óleo desasfaltado.

Para a representação da fase asfáltica, foi necessária uma elaboração mais complexa, visto que não há uma molécula específica que representa os asfaltenos, por serem definidos como uma classe de solubilidade. Através da revisão bibliográfica feita sobre simulação de moléculas de asfalto (mencionada no capítulo 2 desta dissertação), temos que os estudos de simulação utilizam dados analíticos (fornecidos por ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (NMR - C e NMR - H, do inglês: Nuclear Magnetic Resonance), análise por infravermelho (IR, do inglês: Infrared), ultravioleta (UV), entre outros) como dados de entrada para simulações utilizando o método de Monte Carlo (MC) ou dinâmica molecular (MD, do inglês: Molecular Dynamics). Estes métodos de simulação fornecem uma série de dados estruturais sobre as moléculas de asfalto.

A partir das informações sobre a topologia das moléculas de asfalto obtidas nas simulações, é possível prever uma série de propriedades termodinâmicas, tais como solubilidade, energia livre de Gibbs, volume molar, densidade, entalpia, entre outras, bem como a estrutura molecular média das moléculas presentes no petróleo analisado.

Considerando as abordagens mencionadas para a estimativa da estrutura dos asfaltenos, do artigo de 2007 apresentado por Zhang e Greenfield, que utiliza essa

metodologia, foi retirada uma molécula de asfalto para representar a fração asfáltica nas simulações dos diagramas ternários (Figuras 4.10 e 4.11).

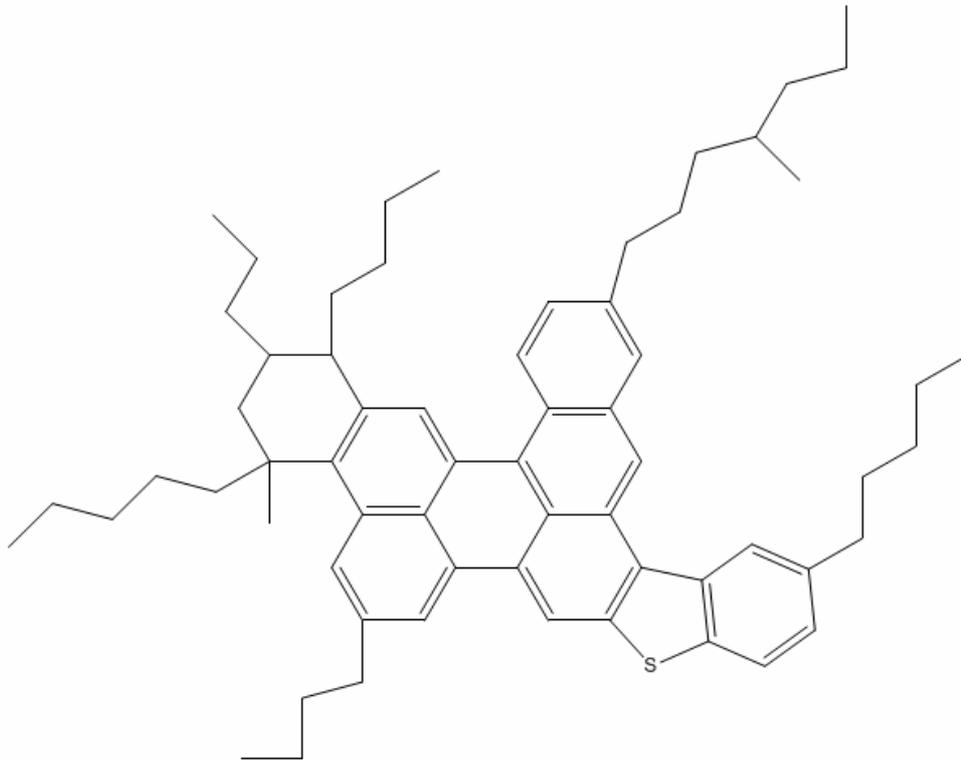


Figura 4.10: Molécula de asfalto utilizada nas simulações do equilíbrio de fases (Zhang e Greenfield, 2007).

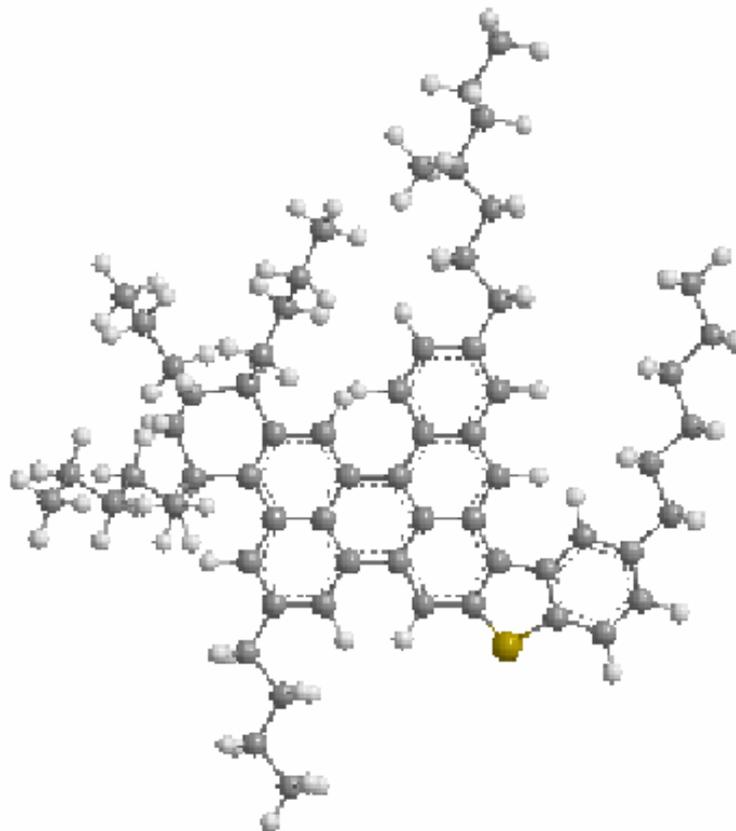


Figura 4.11: Imagem 3D da molécula de asfaleno, gerada no software ChemDraw Ultra® (esferas cinzas: átomos de carbono, esferas brancas: átomos de hidrogênio e esfera amarela: átomo de enxofre).

Para a simulação do equilíbrio de fases, o fator limitante na escolha das moléculas que representaram cada fase foi o próprio software de simulação utilizado. A partir de diversos testes com diferentes moléculas de asfalenos, foi possível observar que o programa ASPEN® (utilizado para a simulação do equilíbrio de fases), não apresentou boa predição de propriedades quando eram alimentados dados de moléculas com elevado número de ligações e heteroátomos, ou com elevado número de heteroátomos, sendo que para alguns casos, o programa não era capaz de concluir os cálculos.

Desta forma, a escolha da molécula do artigo apresentado por Zhang e Greenfield (2007) foi baseada na metodologia aplicada no artigo (baseada em

métodos computacionais), associada com a boa resposta do software de simulação na predição das propriedades da molécula.

4.6.2 Construção dos Diagramas no Simulador

A simulação de um sistema ternário para a obtenção dos diagramas de equilíbrio de fases no ASPEN é iniciada com a definição dos componentes presentes no sistema. Como mencionado anteriormente, o banco de dados do simulador apresenta dados de caracterização dos solventes (CO₂ e propano) e da resina escolhida para representar a fração de óleo (N-Docosano). Contudo, a caracterização das propriedades da molécula de asfalto escolhida para representar a fração asfáltica, precisa ser alimentada ao simulador. Isso é feito através da definição de um novo composto no banco de dados do programa.

A etapa de definição de um novo composto pode ser feita a partir de diferentes dados de entrada. Considerado que os dados iniciais de caracterização da molécula de asfalto se limitaram à estrutura molecular (fornecida pelo artigo fonte), este foi o dado alimentado ao simulador.

Inicialmente, a molécula de asfalto foi digitalizada, utilizando-se o software *ChemDraw Ultra*® (versão 10.0), que permitiu identificar os elementos constituintes da molécula, assim como o número e tipo de ligações químicas. O arquivo gerado foi adicionado ao simulador numa extensão de arquivo comum aos dois programas. Desta forma, o ASPEN pode reconhecer as informações referentes à estrutura e composição da molécula, estimando sua massa molecular, temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c) e fator acêntrico.

Uma vez definido o composto ASFALTO e estimadas suas propriedades foi escolhido o pacote termodinâmico que será utilizado. Como definido no capítulo 2 desta dissertação, a equação de estado mais adequada para a modelagem do sistema em estudo é a equação PSRK (Predictive Soave Redlich Kwong).

A definição do modelo termodinâmico encerra o preâmbulo de simulação dos diagramas ternários. Nesse ponto, é iniciada a simulação dos diagramas que representam o equilíbrio das fases definidas para o sistema.

O simulador de processos Aspen® calcula, a partir das regras de mistura de Holderbaum-Gemehling, os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura para a pressão definida como valor de entrada para a simulação na temperatura de saturação equivalente. Sendo que os parâmetros de mistura são calculados pelo método UNIFAC.

4.7 Método de Difração de Luz

O estudo da agregação das moléculas de asfalto foi feito utilizando a análise de difração de luz de amostras de asfaltos em solução de tolueno e heptano. Diferentes concentrações de asfalto, bem como diferentes razões tolueno/heptano, foram avaliadas e a variação do tamanho das partículas foi medida, para quantificar a evolução da agregação das moléculas com o tempo.

Para este estudo foi utilizado um Zetasizer nano, fabricado pela Malvern Instruments Ltd. Este instrumento está equipado com um laser vermelho com comprimento de onda de 633nm.

O Zetasizer nano utiliza o método de difração de luz dinâmica (DLS, do inglês: Dynamic Light Scattering), no qual o tamanho da partícula é considerado como sendo o diâmetro da esfera que difunde na mesma velocidade que a partícula que está sendo medida. Desta forma, primeiramente é medido o movimento Browniano da partícula na amostra pelo método de DLS e posteriormente, os resultados são interpretados utilizando-se teorias relacionadas à DLS, explicadas anteriormente, no capítulo 3.

4.7.1 Espalhamento de Luz Dinâmica

Os experimentos utilizando o DLS consistiram em avaliar a evolução no tamanho das partículas desde o início da agregação. O sistema montado para o estudo baseou-se na definição comumente dada para os asfaltos: Fração do

petróleo solúvel em aromáticos e insolúvel em *n*-alcanos, utilizou-se um sistema contendo tolueno e heptano, para solubilizar os asfaltenos e induzir sua agregação. Neste caso, o tolueno desempenha o papel das resinas no petróleo cru, mantendo os asfaltenos em solução, enquanto que o heptano atua como precursor da agregação.

Foi escolhido o equipamento Malvern Zetasizer® devido a diversas limitações do sistema e a forma com a qual o equipamento toma as medidas de difração de luz. A principal limitação é que o sistema é opaco e absorve muita luz devido a sua coloração escura, com isso, as medidas de espalhamento de luz se tornam muito complicadas. Em um artigo publicado por Yudin et al. (2001), são apresentadas duas novas geometrias para a montagem do sistema óptico do DLS. Estas geometrias têm o objetivo de viabilizar a medida do tamanho médio das partículas usando a técnica de DLS e evitando dois dos principais problemas que ocorrem no uso desta técnica em amostras de petróleo. O primeiro problema a ser mencionado é a alta absorção de luz, que faz com que a quantidade de luz espalhada que atinge o detector seja muito reduzida e muitas vezes pode não ser suficiente para obter uma medida de tamanho de partículas. Outro problema é o múltiplo espalhamento da luz, que ocorre quando a luz espalhada por uma partícula atinge outra partícula no meio e esta, por sua vez, espalha a luz novamente.

Uma das soluções propostas no artigo de Yudin et al. (2001) foi utilizada para realizar os experimentos de DLS. A solução modifica o ângulo no qual o detector é posicionado no esquema óptico, de acordo com a Figura 4.12 a seguir.

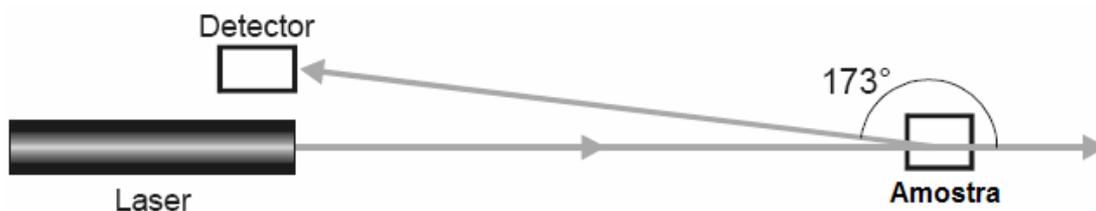


Figura 4.12: Esquema óptico utilizado para medidas de tamanho de partícula com DLS

Como é possível observar da Figura 4.12, o detector é posicionado em um ângulo de 173° da posição de incidência do feixe de laser. Esta é a chamada "*backscattering geometry*", cuja tradução poderia ser: geometria de espalhamento para trás. Para obter condições ótimas para medição da luz espalhada adiciona-se

ao esquema óptico um atenuador, que permite controlar a intensidade da luz incidida sobre a amostra. Além disso, tem-se neste esquema uma placa óptica que possibilita controlar a profundidade de penetração do laser na amostra. A fim de reduzir tanto a absorção de luz como o espalhamento múltiplo, optou-se por fazer com que o feixe penetrasse até um ponto rente à parede da amostra. Com isso, o esquema óptico torna viável a análise do crescimento das partículas com o tempo.

A Figura 4.13 mostra um diagrama esquemático do equipamento utilizado, cuja foto é apresentada na Figura 4.14. O sinal recebido pelo detector é transmitido para um correlacionador que processa as informações e fornece a resposta obtida para o tamanho das partículas.

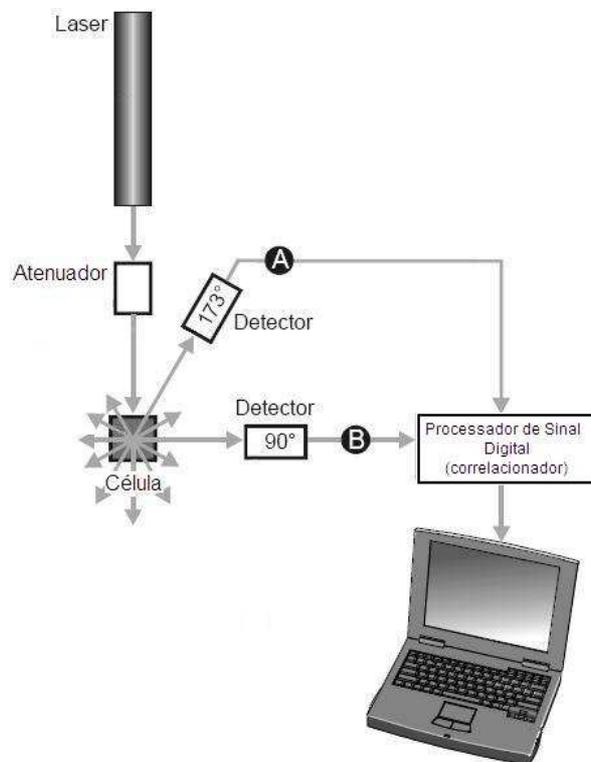


Figura 4.13: Esquema de funcionamento do DLS Malvern Zetasizer®.

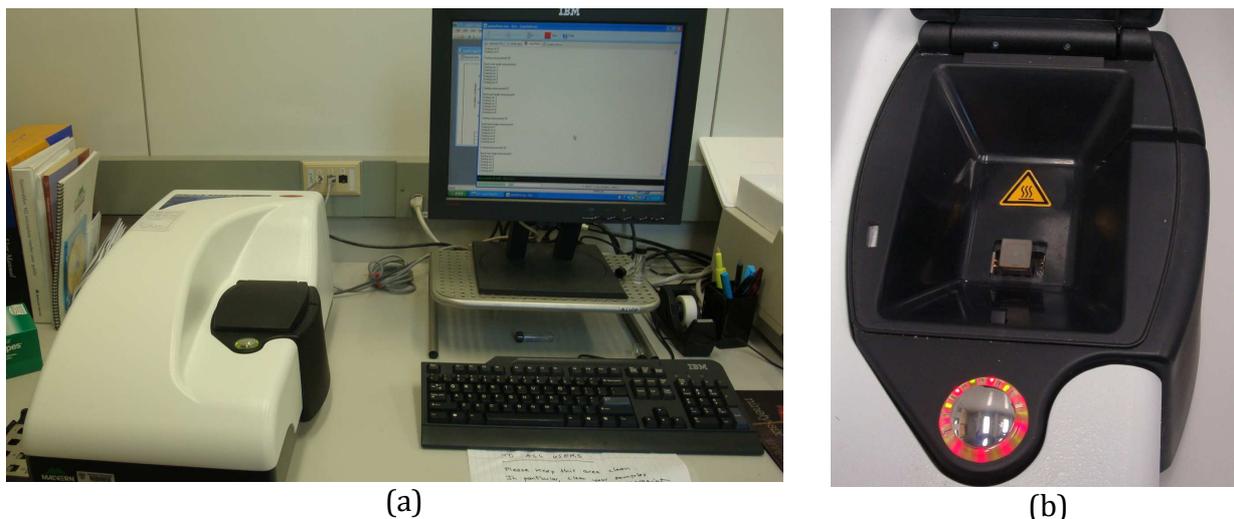


Figura 4.14: Fotos do equipamento de DLS utilizado. (a) Visão geral do equipamento. (b) Detalhe do posicionamento da cubeta de amostra.

4.7.2 Descrição dos Experimentos

Como mencionado anteriormente, foram realizados inicialmente experimentos com asfaltenos puros (precipitados de um petróleo cru) e posteriormente, foram realizadas medidas com petróleo cru.

Para a realização dos experimentos com asfaltenos puros, foi utilizada uma amostra de asfaltenos fornecidos pela Schlumberger – Doll (Cambridge, MA). A amostra utilizada foi obtida utilizando-se heptano para retirada dos asfaltenos. O procedimento consistiu em misturar heptano ao petróleo (originário do Canadá) para induzir a precipitação dos asfaltenos. O procedimento foi repetido diversas vezes, até que não se observasse a precipitação de material no petróleo. Terminada esta etapa, os asfaltenos passaram por um procedimento de secagem, resultando em um pó de colocação marrom escuro, que foi utilizado para a realização dos experimentos.

Para compreender a cinética de agregação, foram escolhidas três variáveis para o sistema, sendo elas a concentração de asfaltenos em solução; a concentração de heptano no solvente e a temperatura. Para cada variável foram escolhidos três valores dentro de uma faixa estabelecida.

As concentrações de asfalto utilizadas foram escolhidas tendo como referência a concentração de agregação crítica (CAC) dos asfaltos em tolueno. Tem-se que o valor para a CAC de asfaltos em tolueno é em torno de 3,0 g/L (Oh, K. *et al.*). Os valores utilizados para os experimentos foram: 0,5 g/L (muito abaixo da CAC), 1,0 g/L (ligeiramente abaixo da CAC) e 5 g/L (acima da CAC).

As concentrações de heptano escolhidas para o estudo tiveram como base um estudo preliminar realizado pelo pós-doutorando Rhutesh Shah (School of Engineering and Applied Sciences – Harvard University). No estudo feito conclui-se que a partir da proporção tolueno: heptano acima de 75:25 (% em volume), observa-se a precipitação de asfaltos na mistura. Por esse motivo as frações tolueno : heptano utilizadas foram: 80:20 (% em volume); 75:25 (% em volume) e 70:30 (% em volume).

Por último, foram definidas as temperaturas. A base para a escolha dos valores de temperatura utilizados foi limitada pelas restrições do equipamento utilizado para medição, que só atingia temperaturas de até 42°C. Com isso, os valores definidos foram: 25°C, 30°C, 40°C.

Tendo em vista que o número total de experimentos foi 27, não foi necessário realizar um planejamento de experimentos, uma vez que foram executadas todas as combinações possíveis das variáveis.

Como mencionado na descrição da teoria sobre DLS, uma informação importante a respeito do sistema é a viscosidade do solvente, uma vez que está associada à difusão das partículas. Esta informação está entre os dados de entrada no software utilizado pelo equipamento Malvern Zetasizer ®. Com isso, foi necessário medir a viscosidade das soluções antes de iniciar os experimentos de DLS.

4.7.3 Medida das Viscosidades do Meio

A viscosidade do meio para cada proporção tolueno: heptano avaliada nos experimentos foi medida mediante o uso de um viscosímetro de vidro Cannon –

Manning número 50. O tipo de viscosímetro foi escolhido a partir da faixa de viscosidade à qual este se aplica. O viscosímetro Cannon-Manning 50 pode ser usado para a medição de viscosidades entre 0,8 a 4,0 mm²/s (cSt).

A viscosidade das soluções foi medida para todas as razões tolueno:heptano, nas três temperaturas escolhidas para o estudo (25°C, 30 °C e 40 °C). Além disso a viscosidade de cada solução foi avaliada para as três concentrações de asfaltenos avaliadas nos estudos de DLS. Isto foi feito para avaliar se a agregação dos asfaltenos mudaria a viscosidade do meio. Para obter essa informação, a viscosidade das soluções contendo asfaltenos foi medida ao longo do tempo.

Os experimentos de DLS foram planejados de forma a avaliar a agregação ao longo de um período de tempo estabelecido. Foi escolhido o período de 2 horas para avaliação da variação do tamanho das partículas. Desta forma os experimentos de DLS consistiram em diversas medidas feitas ao longo desse período estabelecido. A fim de reproduzir de forma fidedigna as condições dos experimentos de DLS, a variação na viscosidade das soluções com asfaltenos foram acompanhadas ao longo do mesmo período (2 horas).



Figura 4.15: Esquema montado para a medição das viscosidades.

A Figura 4.15 apresenta a estrutura montada para a obtenção das medidas de viscosidade das soluções que foram estudadas. O sistema apresentado na foto consistiu em uma placa de aquecimento com controle de temperatura e um banho para a manutenção da temperatura da solução dentro do viscosímetro.

Para a realização dos experimentos de medida de viscosidade, primeiramente o volume de tolueno era adicionado a um pequeno frasco de amostra. Em seguida os asfaltenos eram pesados e adicionados ao tolueno. A mistura era sonicada por 1 minuto e agitada por mais 1 minuto. Em seguida, media-se o volume de heptano que seria adicionado à mistura e este volume era colocado em um segundo frasco de amostra. Ambos os frascos foram colocados no banho preparado para o viscosímetro, por 10 minutos, para que estivessem na temperatura do experimento no início das medidas. Passado o tempo de estabilização da temperatura, o heptano era misturado à solução de tolueno e asfalteno, a mistura era agitada por alguns segundos e uma alíquota era inserida no viscosímetro, iniciando-se a medição imediatamente depois.

O início das medidas era feito o mais rápido possível após a adição de heptano, a fim de acompanhar o processo de agregação desde o início. Para os experimentos era preparado um volume total de amostra de 5 ml, sendo que apenas uma fração era necessária para as medidas no viscosímetro. Contudo, a fim de reduzir os erros resultantes da pesagem de quantidades muito pequenas de asfaltenos, optou-se pela preparação de um volume muito maior do que o necessário.

4.8 Metodologia para Microscopia CARS

O método CARS é uma técnica Raman, não-linear, na qual, como foi descrito no capítulo 3, são utilizados dois feixes de lasers que percorrem caminhos diferentes (devido à diferença em seus comprimentos de onda) e se sobrepõem na amostra posicionada no microscópio. Quando a sobreposição dos lasers resulta em um comprimento de onda que coincide com a vibração intrínseca de uma ligação molecular específica da amostra, os sinais são conduzidos de forma coerente

(interação construtiva), aumentando a ressonância e produzindo um sinal forte, característico da ligação molecular estimulada.

Esta técnica apresenta grande complexidade, tanto na preparação do equipamento para a realização do experimento, quanto no ajuste dos comprimentos de onda específicos. Em geral, são necessárias diversas tentativas para a obtenção de uma imagem e é necessário o apoio e acompanhamento de um especialista na técnica a fim de obter as imagens desejadas. Os experimentos e as imagens apresentadas nesta dissertação tiveram o auxílio do físico Evangelos Gatzogiannis do Center for Nanoscale Systems (CNS - Harvard).

Um tópico importante a ser abordado é a justificativa para o uso o método CARS ao invés de técnicas mais convencionais de imagem. A técnica mais comum de obtenção de imagens é a microscopia confocal, que utiliza uma fonte de luz que atravessa um orifício e promove a obtenção de um contraste na amostra. O orifício pelo qual a luz passa, permite que seja variado o corte no eixo z (vertical), no qual a imagem é obtida (variação na posição do foco), possibilitando a construção de imagens tridimensionais. Em geral são aplicadas em soluções coloidais claras. Contudo, devido ao fato dos asfaltenos serem muito escuros e, por esse motivo, absorverem muita luz, a aplicação desta técnica ficou impossibilitada.

Além de possibilitar a obtenção de imagens de amostras escuras, a técnica CARS promove um contraste que utiliza a vibração intrínseca das moléculas na amostra, não necessitando que seja adicionado nenhuma molécula de pigmentação para contraste. Este é um fato importante, uma vez que o objetivo era usar a técnica CARS para obter imagens da agregação dos asfalteno e a inclusão de uma molécula de pigmento poderia alterar o comportamento do sistema, fazendo com que a agregação ocorresse de forma diferente resultando em imagens que não representariam de forma fidedigna o fenômeno.

Finalmente, feixes com excitação próxima ao infravermelho resultam em um nível baixo de absorção e espalhamento, possibilitando a obtenção de imagens mais nítidas e com menos ruído.

Para a realização dos experimentos foi utilizado um microscópio Zeiss META510 LSM e dois lasers, um sendo um Mira 900D fs/ps (femtosegundos/

picossegundos) coerente e o outro, um laser pulsado APE Levante ps OPO, com comprimento de onda variando entre 700 e 980 nm, pulso com duração de aproximadamente 5ps e uma taxa de repetição de 78 MHz (potência de saída de 700 mW, em média).

4.8 Sistema e Preparação das amostras

O sistema óptico utilizado para os experimentos com CARS descrito neste capítulo e no capítulo 3 é apresentado nas Figuras 4.16e 4.17 a seguir.

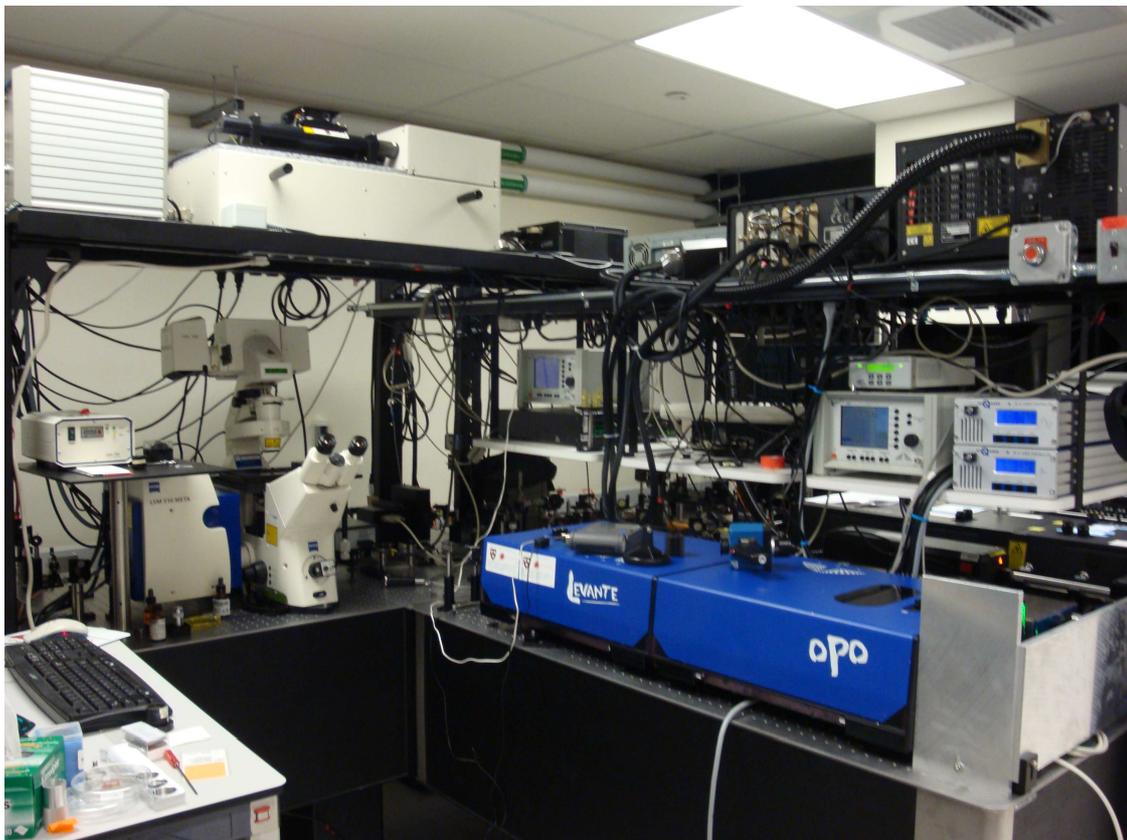


Figura 4.16: Esquema óptico utilizado para experimentos com CARS

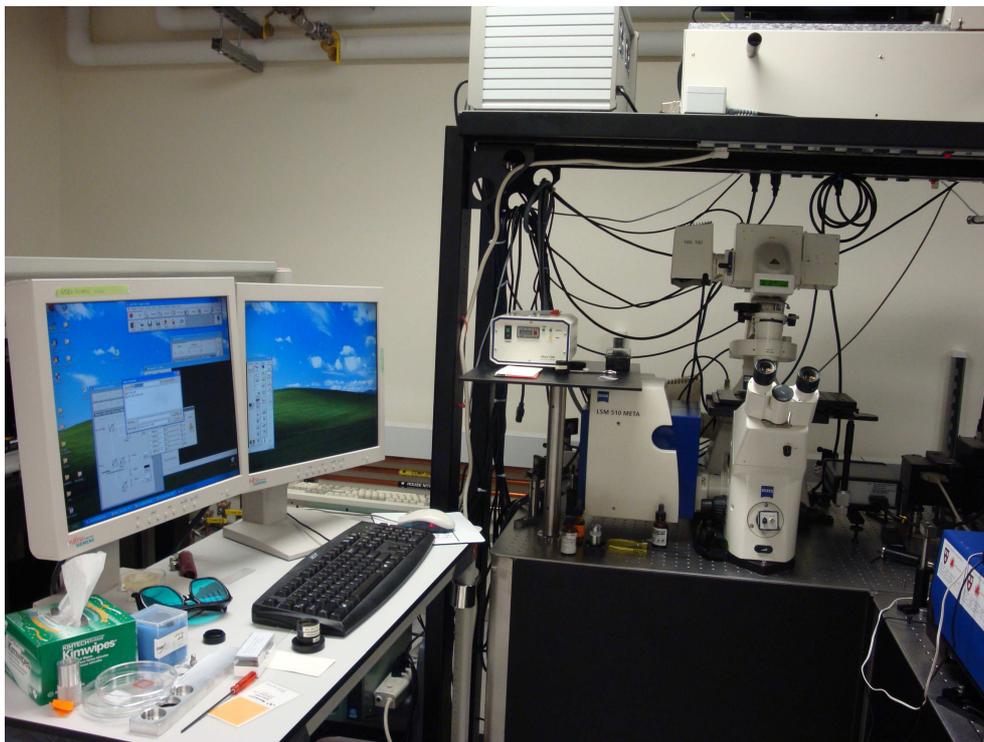


Figura 4.17: Microscópio e interface do equipamento de microscopia CARS

Utilizando o equipamento de microscopia CARS, foram realizados diversos experimentos para a obtenção de imagens da agregação dos asfaltenos. Como foi dito anteriormente, a complexidade do sistema faz com que seja necessário realizar experimentos preliminares para restringir a faixa de comprimento de onda utilizada e focar na frequência de vibração correta da ligação molecular de interesse.

Com a finalidade de obter os valores de número de onda de cada ligação presente na amostra, foi necessário obter o espectro Raman dos asfaltenos utilizados para os experimentos. Para tanto, foi utilizado um microscópio confocal Raman, que utiliza lasers de 532 nm e 633 nm.

Para a obtenção do espectro Raman, uma amostra de asfaltenos (mesma utilizada nos experimentos de DLS, fornecida pela Schlumberger) foi dissolvida em tolueno, sonicada por 10 minutos e agitada por 2 minutos. Após esse procedimento, uma alíquota da solução foi retirada do vidro de amostra e colocada sobre um slide de vidro para que o tolueno secasse, depositando sobre o slide somente os

asfaltenos. Foi adotado este procedimento a fim de obter uma superfície que tivesse uma fina camada de asfaltenos aderidos, de forma a facilitar o procedimento de obtenção do espectro Raman.

Uma vez obtido o espectro Raman, foram preparadas as amostras para a microscopia CARS. Inicialmente, as amostras eram preparadas dissolvendo-se os asfaltenos em tolueno ou heptano e colocando uma alíquota em um pequeno poço de amostra preparado sobre uma lâmina de microscópio número 1 (com espessura de 0,14mm). Contudo, observou-se que o aquecimento provocado pelo laser resultava na evaporação do solvente, comprometendo a amostra. Por esse motivo foi necessário modificar a forma de preparação da amostra.

Tendo em vista que a amostra deveria estar contida em um recipiente com paredes finas, a fim de não prejudicar a nitidez e eficiência do microscópio, optou-se por colocar a amostra em um capilar cujas paredes têm a espessura de uma lâmina de microscópio número 1. Para preparar a solução seguiu-se o mesmo procedimento anterior, porém, para a preparação da amostra, submergiu-se o capilar na solução e, uma vez preenchido, as extremidades foram fechadas com epóxi de cura rápida. Com isso, a evaporação do solvente foi evitada.

Para obter imagens das ligações duplas aromáticas entre carbonos foram preparadas amostra de 0,1 g/L de asfaltenos em heptano. Utilizou-se heptano a fim de evitar que o solvente pudesse interferir nas imagens. Em contrapartida, para obter imagens das ligações alifáticas CH_2 , foram utilizados tanto o tolueno como o clorofórmio, sendo que ambos apresentaram resultados semelhantes. O motivo pelo qual foram utilizados esse dois solventes foi apenas a título de comparação da adequação dos solventes para a microscopia CARS.

Da mesma forma como foi feito para as ligações aromáticas entre carbonos, as imagens obtidas para as ligações entre carbonos alifáticos obtidas através de microscopia CARS foram feitas a partir de amostras de 0,1 g/L de asfaltenos, porém em tolueno puro ou clorofórmio puro. O laser pulsado foi ajustado para 910 nm, o laser Stokes para 1064 nm e o comprimento de onda do sinal CARS foi 800 nm.

Capítulo 5 Resultados da Simulação do Sistema Óleo – Solvente – Asfalteno e da Planta Piloto de Desasfaltação

Com o intuito de compreender melhor o sistema em estudo, bem como delinear uma previsão no modo de operação da planta piloto de extração supercrítica, foi feito um estudo preliminar da planta, utilizando-se o simulador de processos Aspen®. Estas simulações apresentadas a seguir, consistem tanto na reconstrução do modelo da planta piloto no simulador, como na análise do equilíbrio termodinâmico do sistema, através da simulação da interação entre as diferentes fases presentes, obtendo-se diagramas ternários de equilíbrio de fases.

5.1. Estudo Preliminar da Planta Piloto Usando Simulador de Processos

5.1.1 Obtenção dos Diagramas de Fase Ternários

A representação de um sistema complexo, como o que é apresentado nesta dissertação, por meio de diagramas ternários de equilíbrio de fases, apresenta diversos benefícios ao estudo e formulação do problema real, uma vez que permitem a elaboração de um perfil de comportamento e interação dos componentes do sistema, nas condições de processo.

Tendo em vista que o petróleo é uma substância complexa e de composição indefinida, a simplificação do sistema no simulador se torna inevitável. O critério escolhido para definir as simplificações aplicadas levou em consideração o modo de operação do simulador de processos utilizado. O software Aspen Tech® faz a análise de equilíbrio de fases, considerando que cada fase é composta por um único componente, do qual se tem algumas propriedades termodinâmicas (propriedades críticas, fator acêntrico, entalpia de formação, entre outras).

Tendo em vista essa restrição imposta pela utilização de simuladores de processo, foram escolhidos três componentes para representar cada uma das fases de interesse, sendo elas: o solvente; o óleo desasfaltado e os asfaltenos.

A fase solvente não é problemática para a definição preliminar do sistema no simulador, uma vez que se trata de um componente definido (CO₂ ou Propano), não necessitando a inclusão de nenhuma simplificação e com isso, não causando nenhum comprometimento para a reprodução do sistema.

A fase correspondente ao óleo desasfaltado foi definida tendo como base os dados fornecidos pela Petrobras a respeito da composição média dos petróleos brasileiros (Figura 5.1).

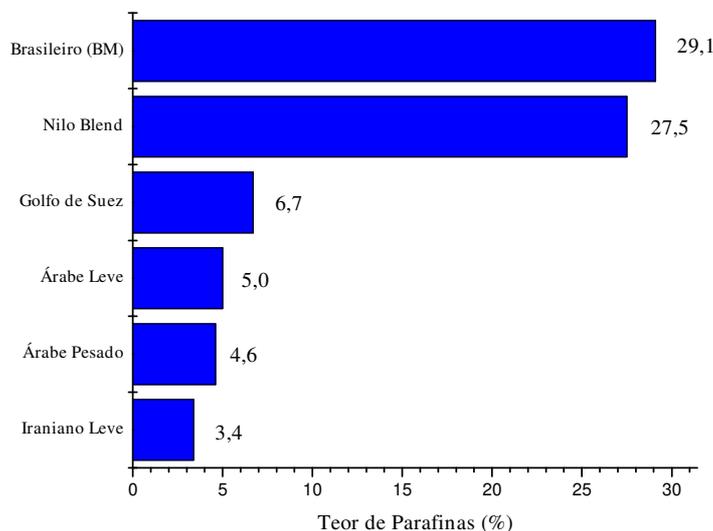


Figura 5.1: Teor de parafinas em porcentagem, em alguns petróleos de referência (Fonte: Petrobras/ apresentação Reduc 2007).

Observando a Figura 5.1, é possível verificar que os petróleos brasileiros, normalmente utilizados na produção de óleos lubrificantes, apresentam um alto teor de parafinas, em relação a petróleos de outros locais. Diante deste fato, foi escolhida uma parafina dentro da faixa de 20 a 36 carbonos, que corresponde à faixa encontrada para os óleos lubrificantes de petróleo. A parafina escolhida foi o Docosano (C₂₂H₄₆), que apresenta ponto de fusão de, aproximadamente, 40°C e viscosidade em torno de 2.4 cSt (à 100°C).

Definidas as fases solvente e óleo desasfaltado, foi necessário definir a fase representativa dos asfaltenos. Da literatura relacionada com extração e estudo da fase asfáltica tem-se que, devido ao fato dos asfaltenos serem definidos como uma classe de solubilidade (como definido no capítulo 2), não há uma única molécula que represente essa classe e sim um conjunto de moléculas. Como descrito no Capítulo 2 desta dissertação, são utilizados simuladores baseados em métodos estatísticos para obter um modelo de molécula em 3 dimensões. A molécula obtida por esses métodos representa uma média, em relação a peso molecular, das moléculas presentes no petróleo em estudo.

Considerando-se o método de definição da molécula de asfalteno, foi escolhida uma molécula obtida do artigo de Zhang e Greenfield (2007), apresentada na figura 5.2.

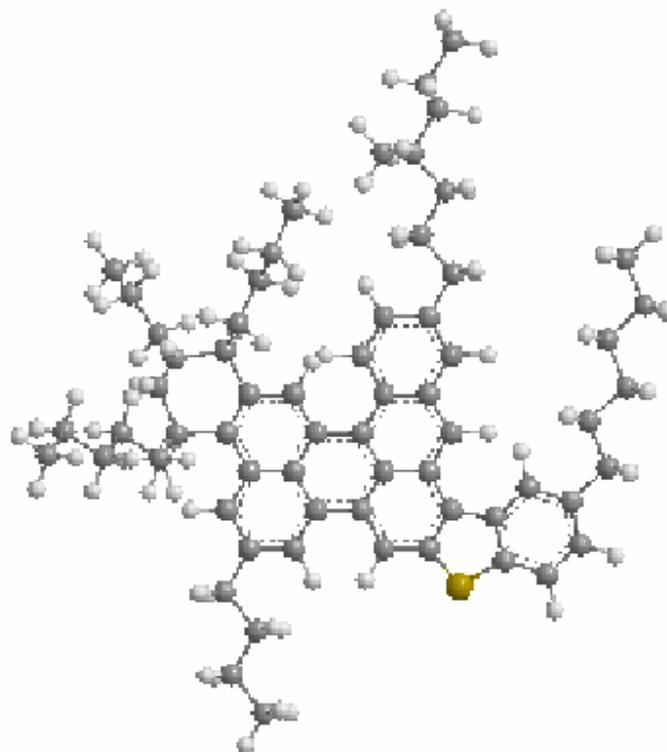


Figura 5.2: Molécula de asfalteno utilizada para a simulação do equilíbrio de fases ternário.

Tabela 5.1: Dados estruturais da molécula de asfalteno da Figura 5.1.

Fórmula Química	$C_{51}H_{56}S$
Massa molecular	701,07

O critério para a escolha da molécula de asfalto levou em consideração, principalmente, as limitações apresentadas pelo simulador de processos Aspen® relativas à predição de propriedades das moléculas adicionadas ao banco de dados. Foi observado nas diversas simulações realizadas que os diagramas gerados com moléculas de asfalto que apresentavam um número elevado de anéis aromáticos e heteroátomos não estavam de acordo com os fenômenos observados experimentalmente, não tendo significado físico, ou resultavam em simulações que não convergiam. Desta forma, foi necessário selecionar, na literatura, uma molécula menor e com número de heteroátomos reduzido para representar a fase asfáltica nas simulações.

Seguindo o procedimento de predição de propriedades termodinâmicas da molécula descrito no Capítulo 4, a molécula de asfalto foi carregada no simulador de processos Aspen Tech®, que identifica as ligações entre os átomos que compõe a molécula e usa métodos de contribuição de grupos para prever as propriedades termodinâmicas da molécula.

Tabela 5.2: Propriedades termodinâmicas previstas pelo Aspen ®.

Propriedade	Valor	Método
T_B	1345,62 °C	Katz & Firoozabadi
T_C	1811,05 °C	Lee-Kesler
P_C	5,55 bar	Lee-Kesler
V_C	2274,50 cc/mol	Lee-Kesler
ω	0.095	Edmister's

A Tabela 5.2 apresenta as propriedades termodinâmicas previstas para a molécula selecionada para representar a fase asfáltica no estudo de equilíbrio de fases do sistema ternário representativo da desasfaltação supercrítica.

Uma vez definidas as fases do sistema ternário, foi definido o modelo termodinâmico que representa o sistema e que foi utilizado pelo simulador para o cálculo do sistema. Como descrito no capítulo 3, o modelo termodinâmico definido para o cálculo do equilíbrio foi o PSRK. Como mencionado, este modelo é uma

extensão do SRK, que utiliza as regras de mistura de Holderbaum – Gemehling para o cálculo dos coeficientes de interação binária dos componentes do sistema. Esta equação de estado é conveniente para este tipo de sistema, uma vez que pode ser aplicada para uma ampla gama de pressões e temperaturas. A equação de estado PSRK pode ser aplicada para sistemas cuja temperatura seja maior que $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ e cuja pressão for menor que 350 bar (dados obtidos da documentação do software de simulação de processos Aspen Tech® 6.0).

A etapa seguinte consistiu na obtenção dos diagramas de fase do sistema em condições escolhidas de acordo com as etapas envolvidas no processo de extração supercrítica, seguindo as etapas descritas para o processo ROSE (Capítulo 2).

Os diagramas ternários foram obtidos tanto para a situação na qual é utilizado o CO_2 como solvente, como para a qual é utilizado o propano. As Figuras 5.3 – 5.9 apresentam os diagramas obtidos a partir do sistema constituído.

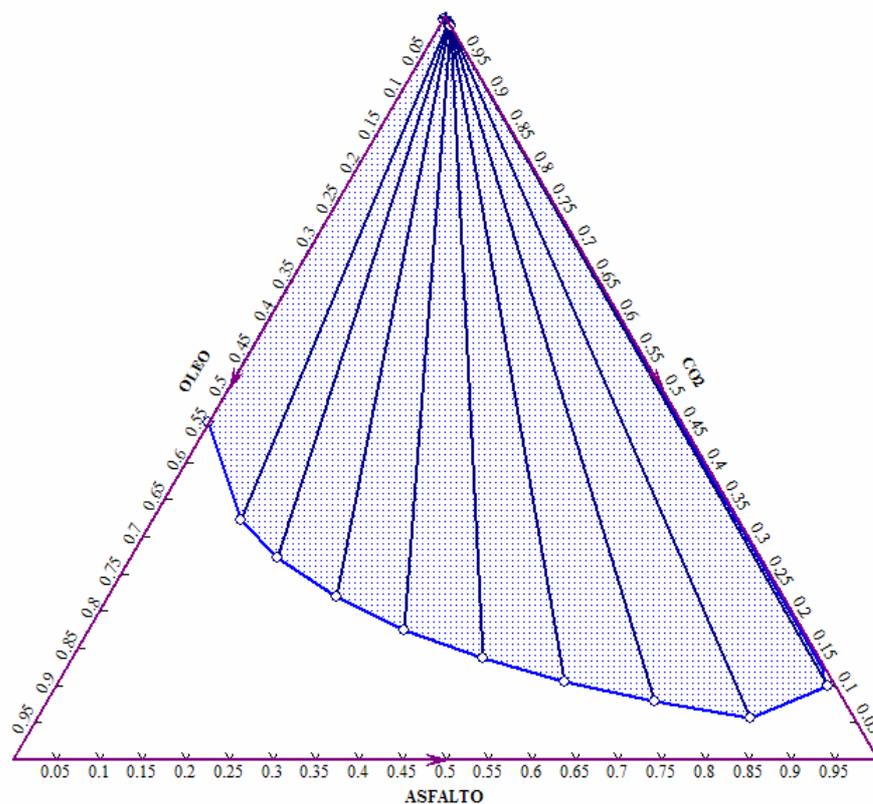


Figura 5.3: Diagrama ternário óleo – CO_2 – Asfalto, a 10 bar e $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

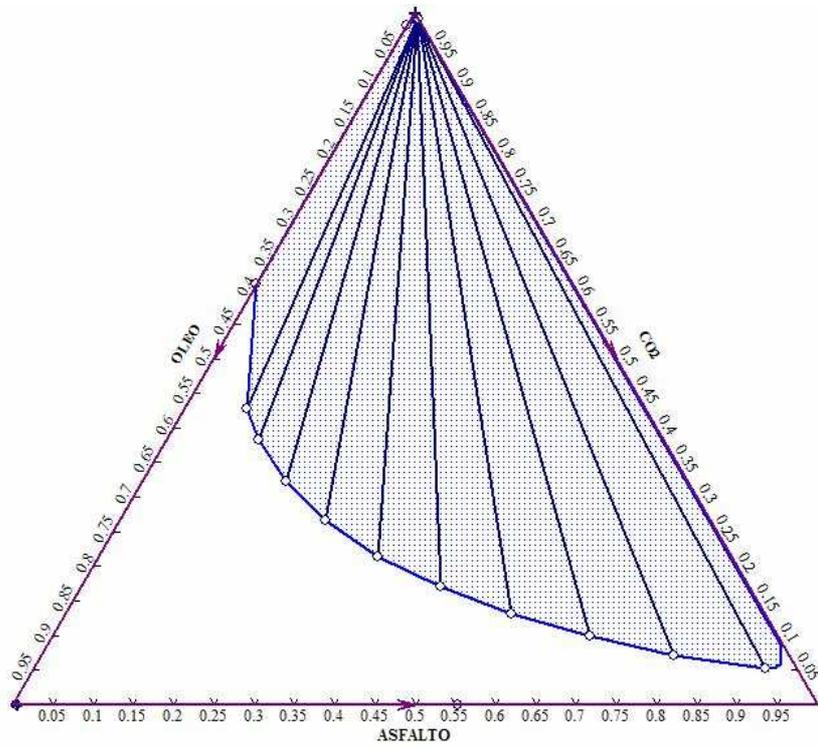


Figura 5.4: Diagrama ternário óleo - CO₂ - Asfalto a 35 bar e 1,85 °C.

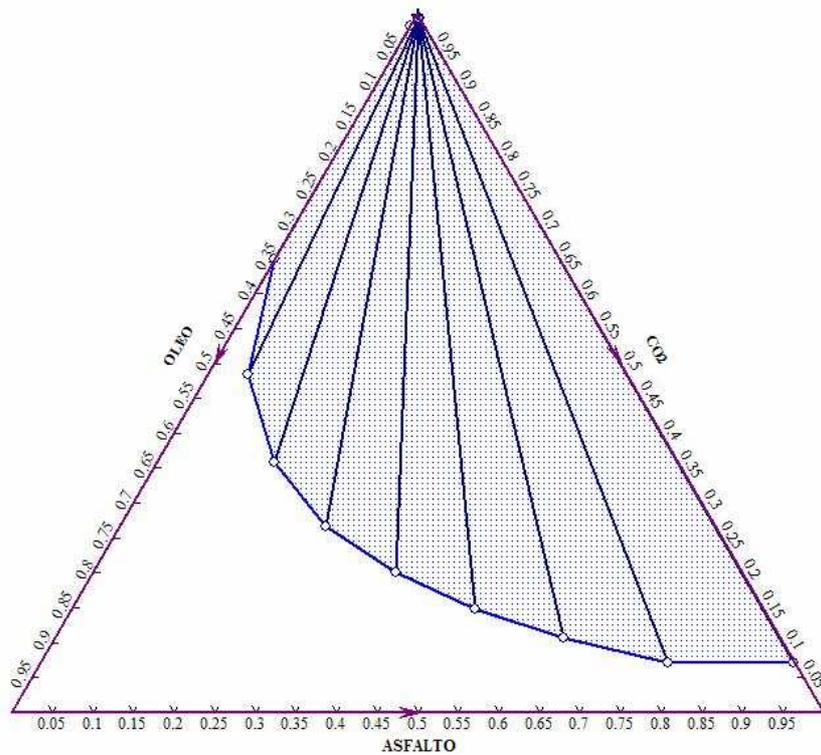


Figura 5.5: Diagrama ternário óleo - CO₂ - Asfalto a 75 bar e 34 °C

Observando os diagramas de fase obtidos para o CO₂ (apresentados nas Figuras 5.3 a 5.5), temos que não se observa uma grande alteração na área de imiscibilidade com o aumento da pressão e da temperatura. Esperava-se, de acordo com a descrição do processo de desasfaltação supercrítica, que a região de imiscibilidade estivesse, numa primeira etapa, em condições subcríticas, entre o solvente e os asfaltenos, fazendo com os asfaltenos precipitem. Na medida em que a pressão e a temperatura são elevadas, aproximando-se das condições críticas a região de imiscibilidade deveria se expandir de maneira a criar uma área de imiscibilidade com o óleo, fazendo com que este seja separada e o solvente recuperado.

Como apresentado no artigo de Funk (1985), o CO₂ pode ser utilizado como solvente para a separação de resíduos pesados de petróleo, obtendo-se um rendimento relativamente elevado. Contudo, o rendimento da separação é obtido comprometendo-se a seletividade do processo. Essa baixa seletividade observada no estudo apresentado por Funk (1985) é observado nos diagramas ternários obtidos, uma vez que o CO₂ não apresentou a possibilidade de ajuste da região de imiscibilidade com a variação das condições do sistema.

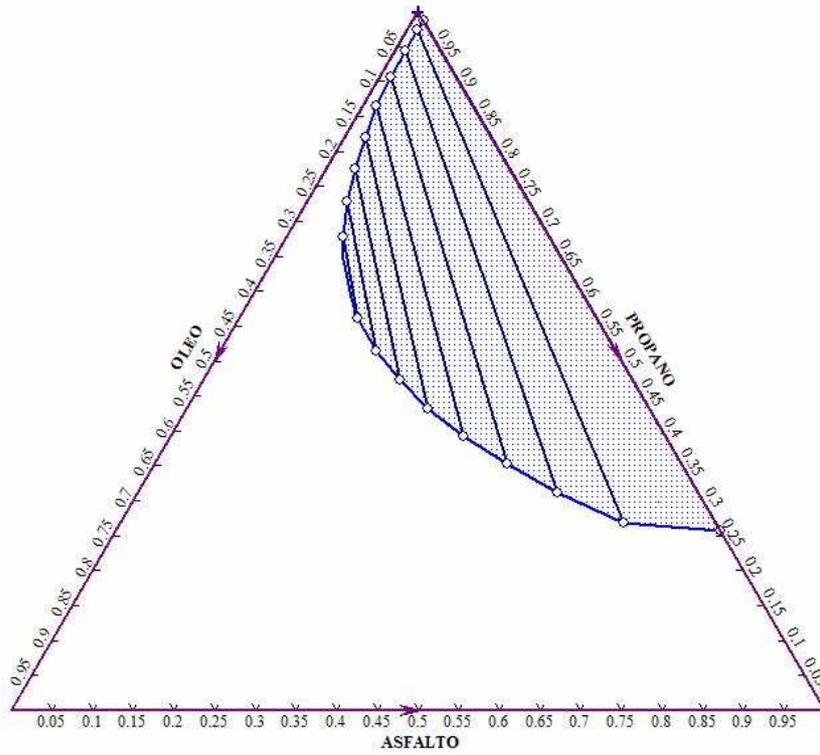


Figura 5.6: Diagrama ternário óleo – Propano – Asfalto a 5 bar e 10 °C

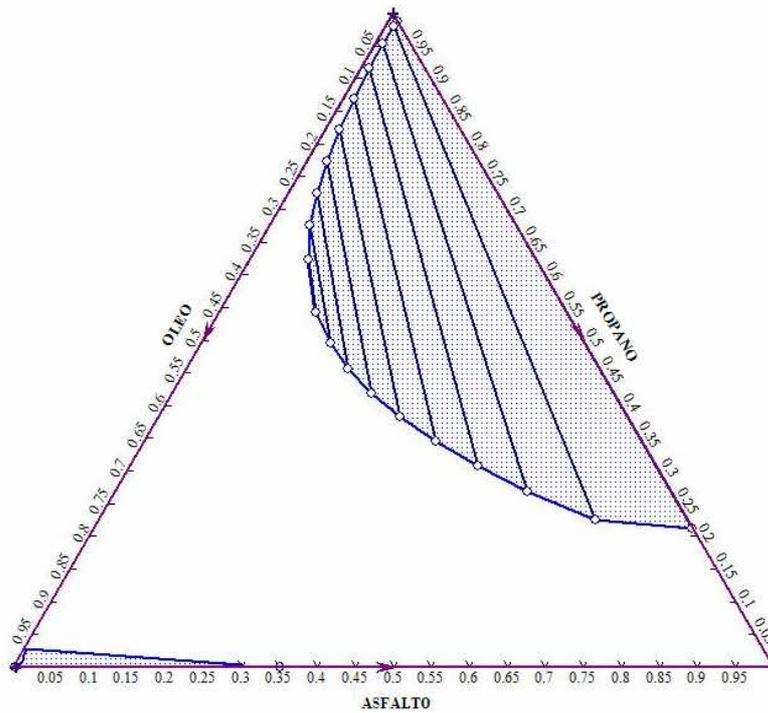


Figura 5.7: Diagrama ternário óleo – Propano – Asfalto a 15 bar e 44 °C

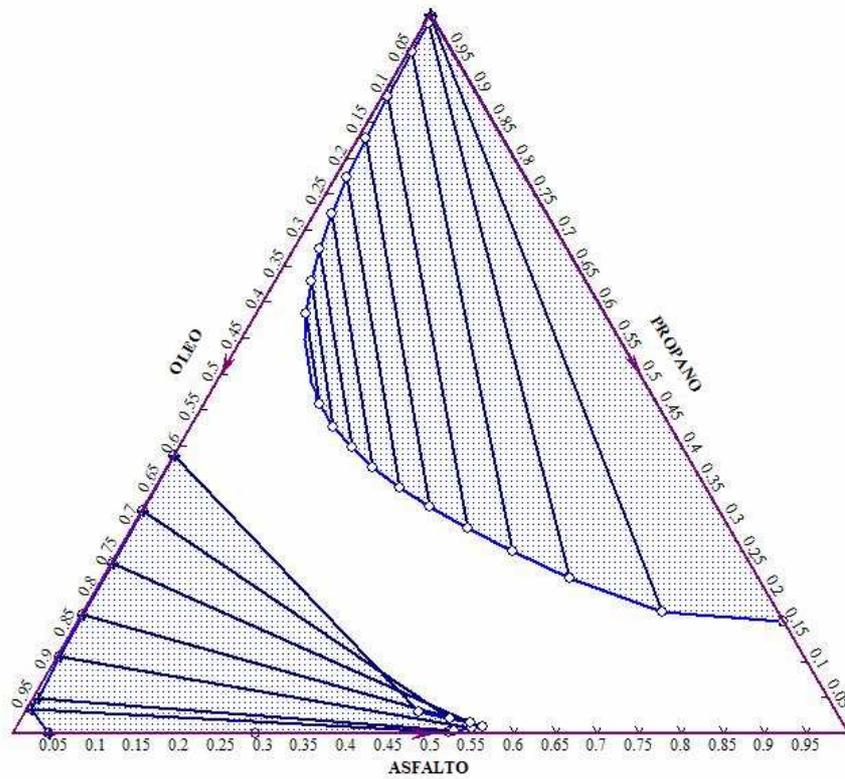


Figura 5.8: Diagrama ternário óleo - Propano - Asfalto a 44 bar e 85 °C

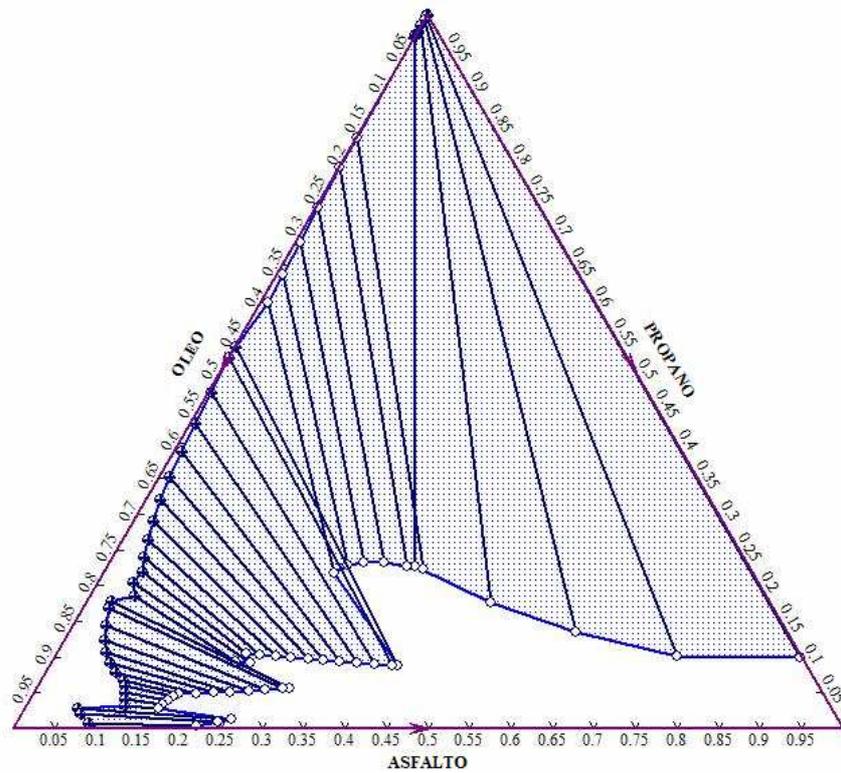


Figura 5.9: Diagrama ternário óleo - Propano - Asfalto a 120 bar e 180 °C

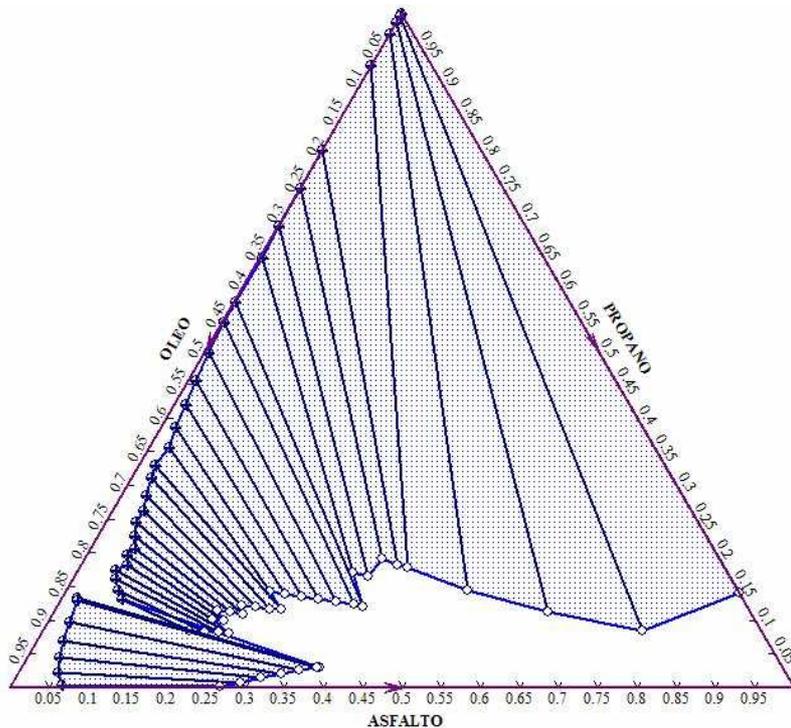


Figura 5.10: Diagrama ternário óleo – Propano – Asfalto a 160 bar e 122 °C

As Figuras 5.6 a 5.10 mostram os resultados das simulações de equilíbrio de fases para o sistema óleo desasfaltado, propano e asfaltenos.

Os diagramas ternários de equilíbrio de fases obtidos estão de acordo com o comportamento descrito na literatura. No artigo de Wilson et. al (1936) é descrito o comportamento quantitativo do equilíbrio de fases desse sistema. Em uma primeira etapa, em condições subcríticas, os asfaltenos são parcialmente miscíveis em propano, ou seja, há uma região de imiscibilidade entre o propano e os asfaltenos, fazendo com que estes últimos precipitem da solução (Figura 5.6).

Na medida em que a pressão e a temperatura do sistema são aumentadas, observa-se uma expansão na região de imiscibilidade. Quando as condições do sistema atingem valores acima do ponto crítico do propano (42,5 bar e 96,6 °C), ou seja, em condições supercríticas há o aparecimento de uma região líquido – vapor entre o propano e o óleo que, conseqüentemente, resulta em uma região líquido – líquido – vapor no sistema ternário, que é similar ao diagrama tipo II descrito no Capítulo 2 dissertação. Esta região trifásica que surge no sistema se dá pelo fato de que, em condições supercríticas, o

óleo não é mais miscível em propano, esta situação faz com que apareça uma segunda curva binodal no sistema a partir do eixo propano – óleo. Esse fenômeno é observado nas Figuras 5.9 e 5.10, onde é possível diferenciar uma descontinuidade na curva binodal do sistema, que ao tocar o eixo óleo – propano no ponto próximo ao 0,50, muda a angulação das linhas de amarração e se desloca da tendência anterior da curva. Esta situação representa a etapa de separação do óleo desasfaltado e do solvente, possibilitando a recuperação deste.

Os resultados obtidos para o equilíbrio do sistema ternário representativo da dessasfaltação supercrítica permitiram obter uma estimativa sobre o comportamento de fases do sistema e confirmaram que o simulador interpretou de maneira correta as informações de cada componente do sistema, assemelhando-se a simulação aos fenômenos observados no processo. Desta forma, tem-se uma verificação da representatividade dos resultados da simulação em relação ao que ocorre no processo real, permitindo que o estudo fosse continuado, utilizando-se o mesmo simulador (Aspen Tech®) para construir um modelo virtual da planta piloto desenvolvida.

Como foi possível constatar na simulação do equilíbrio de fases do sistema, a utilização do propano como solvente para a extração supercrítica dos asfaltenos, apresentou bons resultados, promovendo uma separação eficiente com boa seletividade, uma vez que foi possível precipitar todo o asfalto e houve uma recuperação de propano superior a 99%. Uma grande vantagem na utilização do propano para a valoração de frações pesadas de petróleo e produção de óleos lubrificantes é a grande variação na sua capacidade de solvência, a partir de pequenas variações nas condições de processo.

5.2 Simulação da Planta de Desasfaltação Supercrítica

Tendo-se uma estimativa do comportamento de fases dos componentes óleo – Solvente – asfaleno, foi montada uma planta virtual que representa a estrutura apresentada pela planta piloto real que foi comissionada nesta dissertação. A planta real, como descrito no capítulo 4, consiste em basicamente dois vasos, sendo o primeiro um extrator, no qual os asfaltenos são precipitados e o

segundo um separador, no qual ocorre a separação entre o óleo e o solvente, permitindo que o solvente seja recuperado e reciclado ao sistema (somente para o caso em que o solvente seja o propano).

Uma das principais motivações para a simulação da planta piloto virtual é a possibilidade de ter uma idéia preliminar dos processos envolvidos e das variáveis mais significativas para cada etapa do processo de desasfaltação. Para tal finalidade, escolheu-se um petróleo contido no banco de dados do software de simulação, do qual já eram conhecidas uma série de propriedades termodinâmicas e características físicas. O petróleo escolhido foi o Venezuelano Tia Juana Pesado, cujo grau API de 12.1 é semelhante ao grau API dos petróleos que serão testados na planta piloto e apresenta um teor de asfaltenos de 4,67% m/m. Na planta piloto foram testados petróleos pesados e ultra-pesados cujo valor do grau API gira em torno de 10.

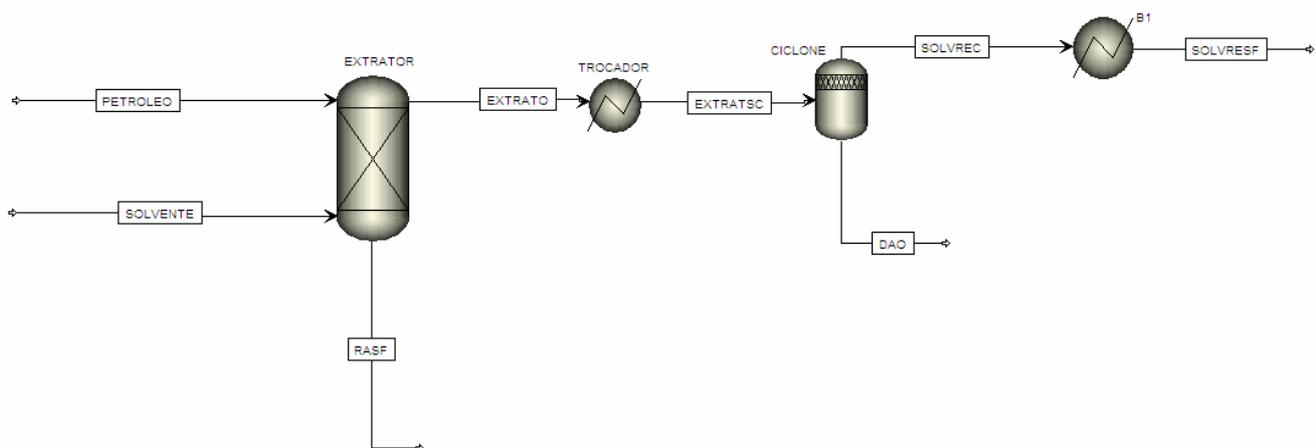


Figura 5.11: Esquema da planta piloto virtual de desasfaltação modelada no Aspen®.

A Figura 5.11 apresenta o diagrama esquemático da planta piloto virtual de desasfaltação supercrítica. Observa-se que, diferentemente do que ocorre na planta piloto real, há duas correntes de entrada, uma correspondente ao solvente e outra ao resíduo de petróleo. Na planta piloto real, o sistema opera em semi-batelada, sendo que o resíduo é alimentado inserido no extrator e, após o sistema ser fechado,

inicia-se a alimentação de solvente. A seguir está descrito com detalhes cada um dos elementos da planta virtual e suas condições de operação.

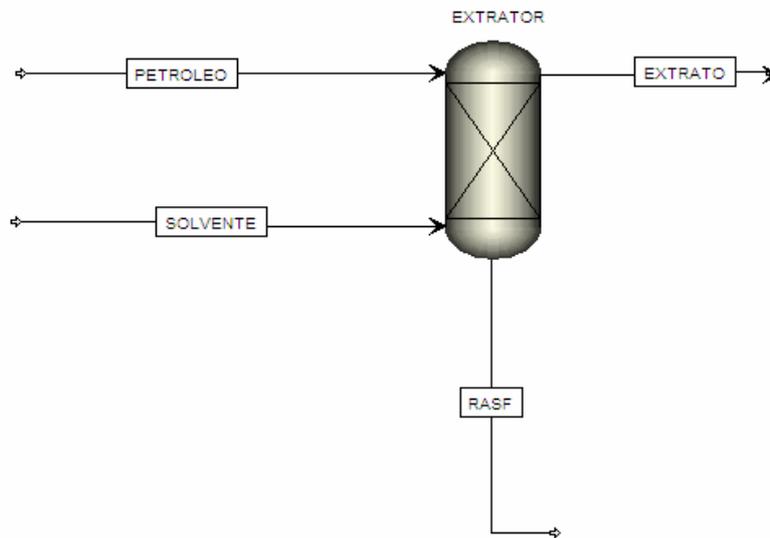


Figura 5.12: Pormenor do extrator na planta piloto virtual.

A Figura 5.12 apresenta em detalhe o extrator supercrítico da planta piloto virtual. Como é possível observar do pormenor apresentado, a corrente de petróleo entra no topo do extrator, enquanto que a corrente de solvente é alimentada em contracorrente, entrando na parte inferior do vaso de extração. As condições de entrada das correntes de petróleo e solvente são apresentados na Tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3: Parâmetros das correntes de alimentação da planta piloto virtual.

Corrente	Solvente	Petróleo
Temperatura (°C)	90	90
Pressão (bar)	40	40
Vazão	100 bbl/dia	-
Razão solvente óleo	-	6:1

A vazão de petróleo foi escolhida baseada em dados obtidos do relatório anual da empresa petrolífera Eni (Itália) de 2007, na qual uma unidade de desasfaltação trabalhava com uma vazão de 18000 bbl/dia, sendo que 1bbl equivale a 158,76 L.

A unidade de extração opera com um gradiente de temperatura, sendo a temperatura de topo 95 °C e no fundo 90°C. O sistema opera em condições adiabáticas, sendo a pressão mantida a 45 bar. Para a simulação da unidade de extração, foi necessário selecionar um equipamento já definido na biblioteca apresentada pelo simulador. Para tanto, foi escolhido uma unidade de separação de 10 estágios considerados como ideais, ou seja, todos tem rendimento igual a 1.

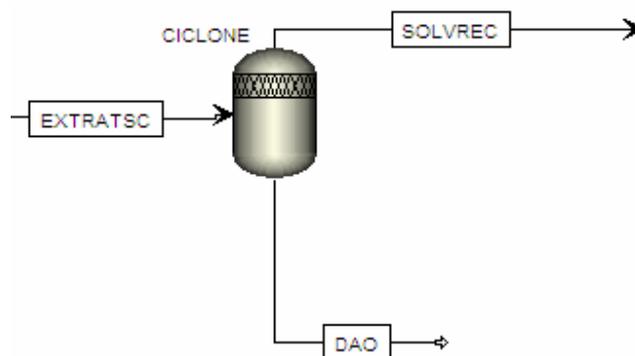


Figura 5.13: Pormenor da unidade de separação (ciclone).

A Figura 5.13 apresenta em destaque o vaso separador ciclone, no qual ocorre a separação do solvente e do óleo desasfaltado, por meio de um mecanismo flash. A corrente de entrada é o extrato da unidade de extração, que contém o óleo desasfaltado misturado com o solvente (propano). Esta corrente sai do topo da unidade de extração a 95°C, é aquecida e entra na parte superior do vaso ciclone a 160°C. O ciclone opera a uma pressão de 60 bar. As correntes resultantes da separação são de solvente recuperado (corrente: solvrec), que sai na parte superior e óleo desasfaltado (corrente: DAO), que sai na parte inferior.

A seguir são apresentadas a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e a curva de teor de enxofre do petróleo escolhido para a simulação da planta virtual. A Figura 5.14 apresenta a porcentagem de destilado em relação ao aumento na temperatura, enquanto que a Figura 5.15 apresenta o teor de enxofre em relação à porcentagem de destilado.

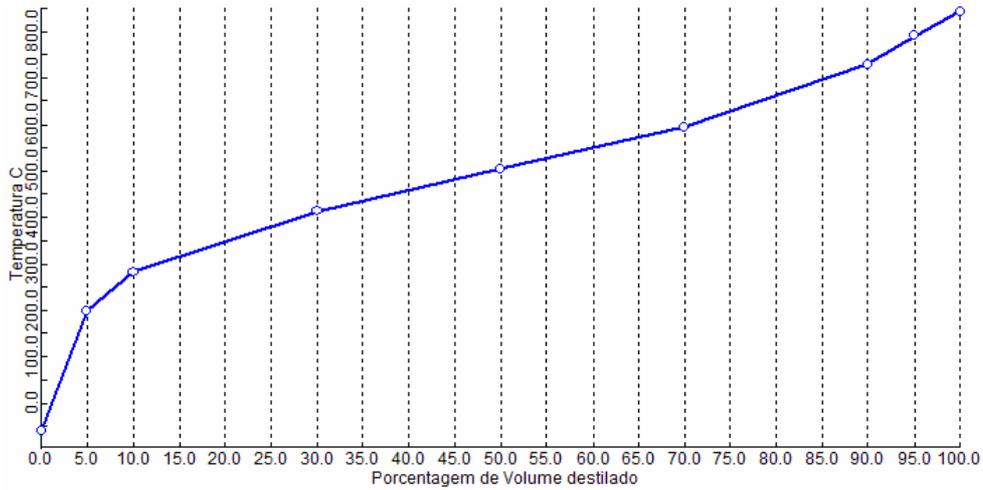


Figura 5.14: Curva de ponto de ebulição verdadeira (PEV) do petróleo Tia Juana Pesado – Venezuela.

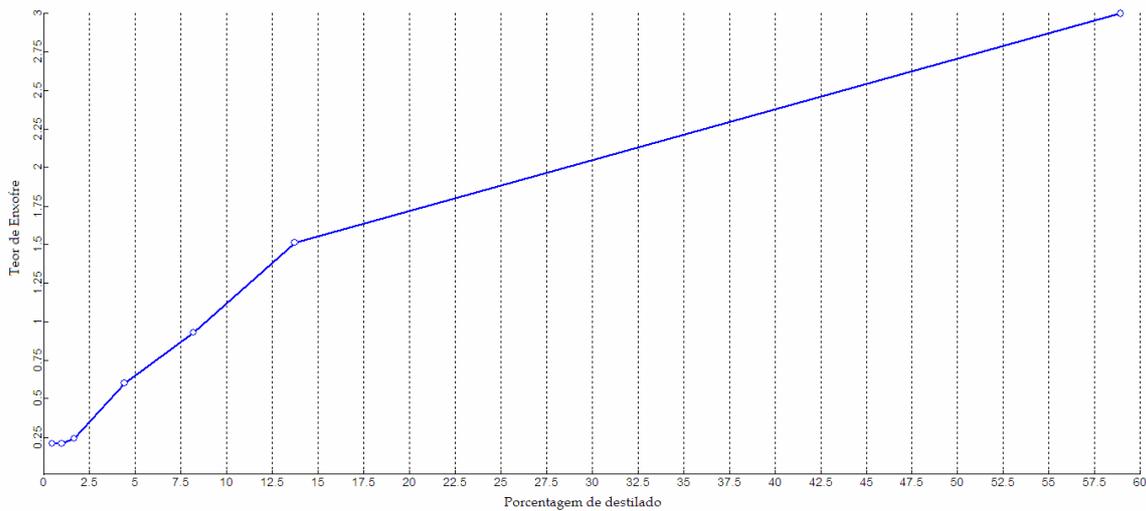


Figura 5.15: Teor de Enxofre do petróleo Tia Juana Pesado –Venezuela

5.2.1 Resultados da simulação da planta virtual

A eficiência e desempenho da planta piloto virtual foram avaliados tendo-se como base a variação do grau API do resíduo em relação à variação das condições do processo. O objetivo de se observar a variação do grau API vem do objetivo final do processo de desasfaltação supercrítica que é a valoração do petróleo, tornando-o

mais leve e conseqüentemente, mais apropriado para a obtenção de óleo lubrificante. Além do grau API, foram avaliadas as variações nas correntes de produto, para verificar as condições de processo que promovem uma melhor separação dos componentes de interesse. As Figuras 5.16 a 5.21 apresentam os resultados obtidos para as análises mencionadas.

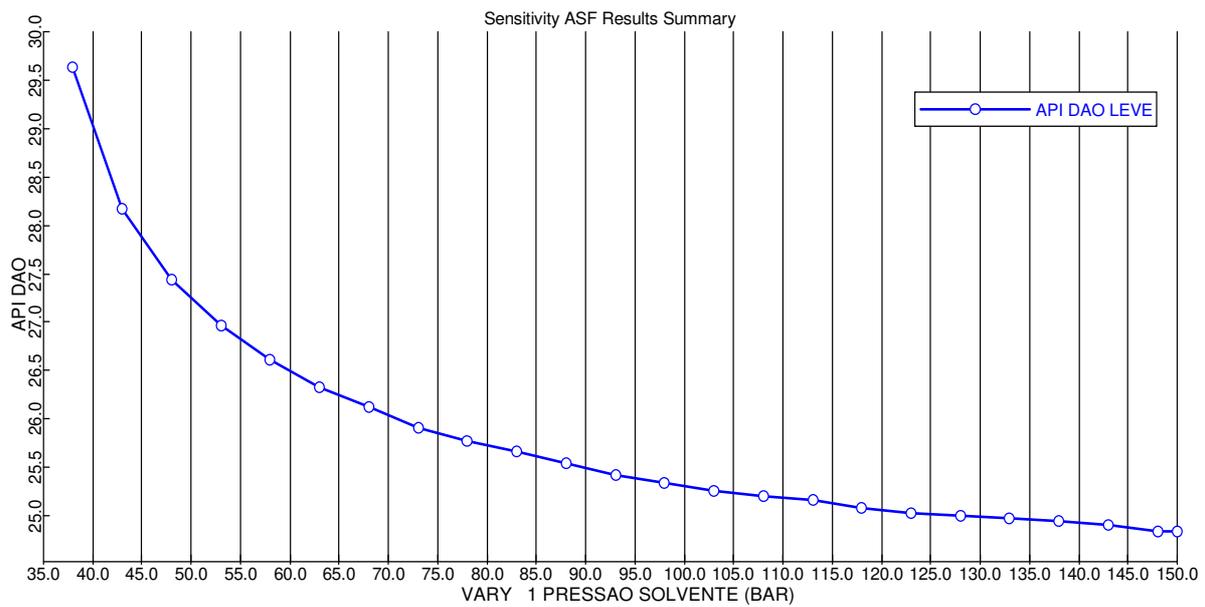


Figura 5.16: Variação do grau API da corrente de extrato com a variação na pressão de trabalho.

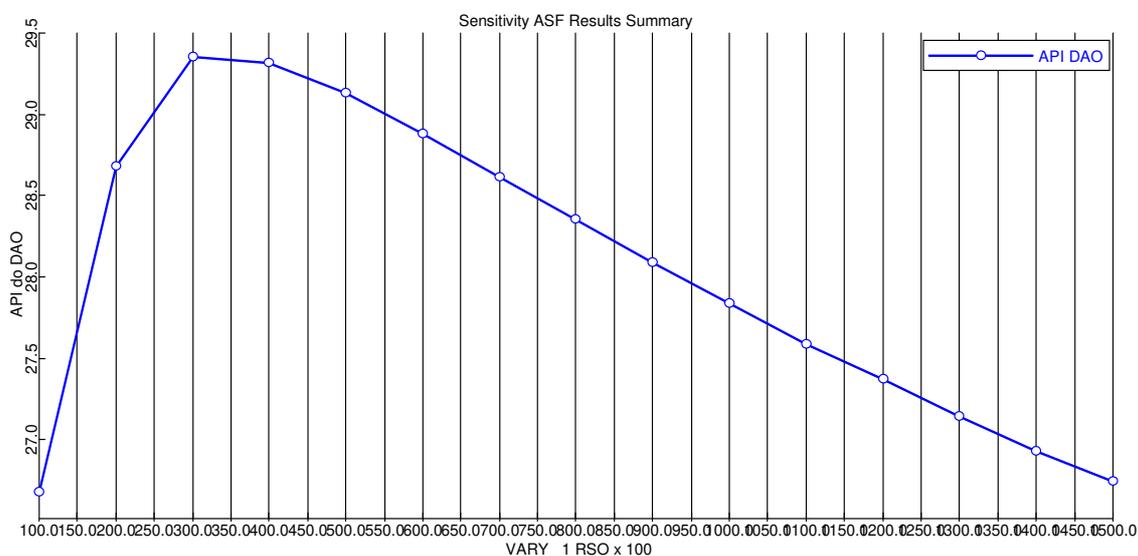


Figura 5.17: Variação do grau API da corrente de topo do extrator com a razão solvente óleo (RSO).

Na Figura 5.16 é possível observar que, embora um aumento na pressão do extrator de 55 a 160 bar tenha resultado em uma redução no grau API da corrente de topo do extrator, a variação resultante é, aproximadamente, 1,61%. Desta forma, tem-se que a pressão não representa uma variável significativa para o processo, no sentido de que, uma vez acima da pressão crítica do solvente, o sistema não apresenta sensibilidade a variações na pressão.

A Figura 5.17, apresenta a resposta do sistema para a variação na razão solvente/ óleo (RSO), em termos da variação do grau API do extrato. Observa-se que há um aumento no grau API do extrato com o aumento da RSO. Contudo, é possível notar que o aumento no grau API do extrato ocorre de forma mais rápida para razões menores e, na medida em que a razão de solvente se torna muito maior que a de óleo, a variação no grau API é menos expressiva. Observa-se também o início da formação de um platô, no qual o aumento de solvente, não representa uma melhoria na corrente de topo. Observa-se que, para uma razão solvente/ óleo de 8:1 ainda há uma melhoria no grau API do extrato, mas o incremento é menor do que 1. No total, desde a razão 1:1 à razão 8:1, há um aumento superior a 30% no grau API.

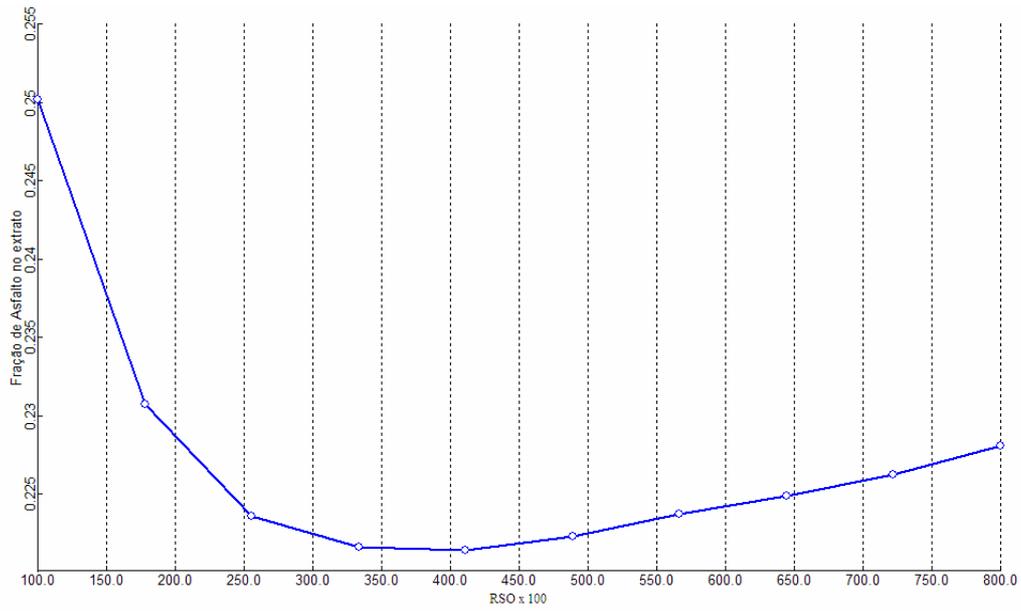


Figura 5.18: Fração de asfaltenos no extrato em função da RSO.

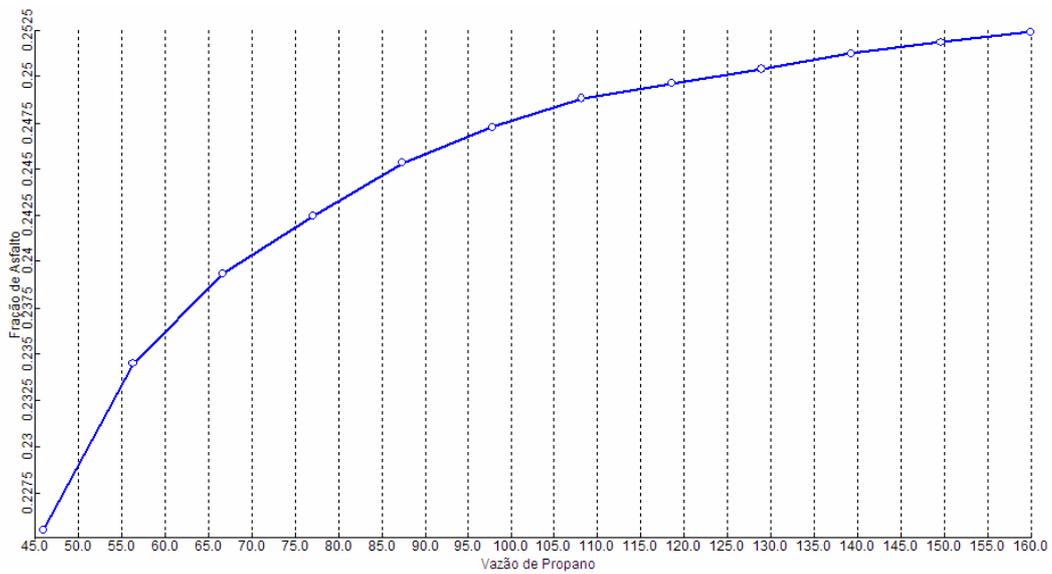


Figura 5.19: Fração de asfalto na corrente de fundo em função da vazão de propano.

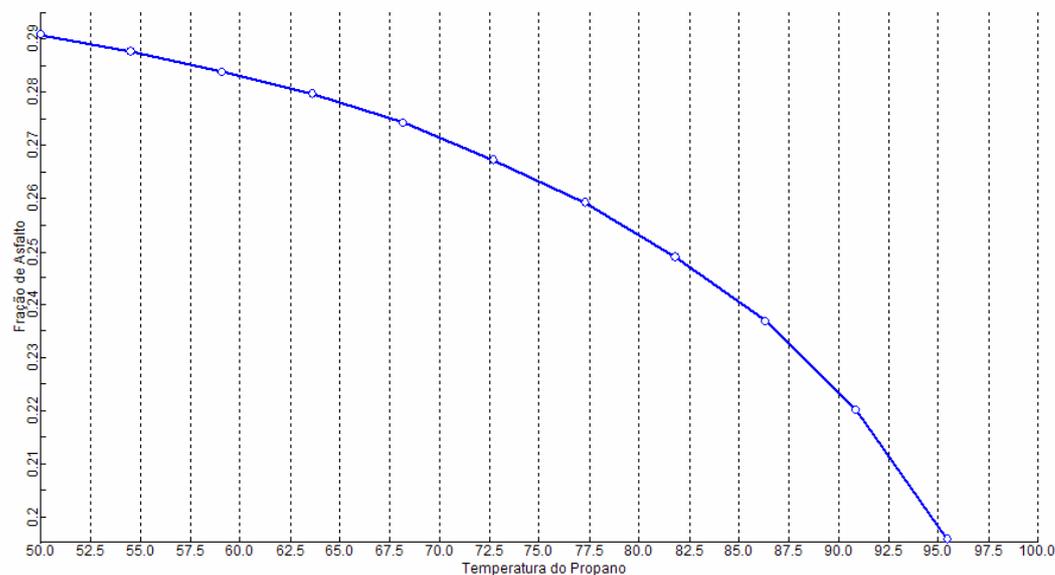


Figura 5.20: Variação da fração de asfalto no extrato em função da temperatura do solvente.

As Figuras 5.18 a 5.20 apresentam a resposta do sistema à variação na vazão de propano, tendo como base a fração de asfalto. A Figura 5.19 mostra que a quantidade de asfalto separada, aumenta com o aumento da quantidade de solvente. Ou seja, quanto maior a vazão de propano entrando no extrator, maior será a vazão de asfalto na corrente de fundo do mesmo. Contudo, a Figura 5.18 mostra que a razão solvente/óleo apresenta um ponto de mínimo para a concentração de asfaltos na corrente de topo do sistema. Desta forma, tem-se que há uma razão ótima, para a qual se obtém uma melhor seletividade do sistema, separando as frações asfalto e óleo desasfaltado de maneira mais efetiva. Segundo a curva apresentada na Figura 5.18, um ponto de mínimo local está localizado próximo à RSO de 4:1. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que, segundo dados apresentados por diversas unidades de desasfaltação presentes em refinarias da Petrobras são utilizadas razões solvente/óleo em torno de 2:1 ou 6:1.

Outro tipo de análise é apresentada na Figura 5.20. Nela, é apresentado um gráfico da variação da vazão de asfaltos na corrente de extrato em função da variação da temperatura de entrada do propano no extrator. Tendo-se como referência a temperatura crítica do propano de 96,6 °C e considerando-se que a

etapa de precipitação dos asfaltenos em todos os processo de desasfaltação supercrítica descritos na literatura (como apresentado no Capítulo 2), ocorre em condições subcríticas, a influência da temperatura foi analisada até uma temperatura próxima da temperatura crítica do propano.

Observa-se que, ao atingir-se uma temperatura de, aproximadamente, 96°C, a fração de asfaltenos na corrente de topo da unidade de extração é reduzida. Devemos levar em consideração que a simulação faz aproximações que fazem com que a fração final de asfaltenos no extrato possa ser zero. Contudo, no processo real, a possibilidade de precipitação de todo o asfalteno presente depende, não só das condições de processo, mas também da natureza química do petróleo. Desta forma, muitas vezes é difícil chegar à total separação dos asfaltenos.

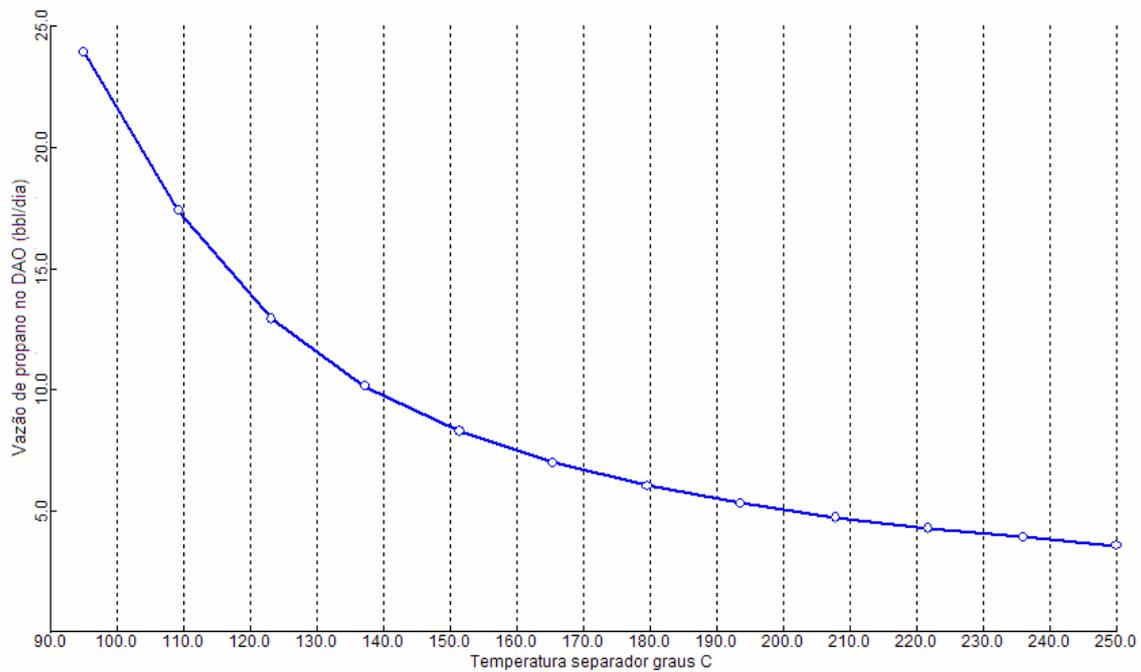


Figura 5.21:Variação da vazão de Propano em função da temperatura do separador.

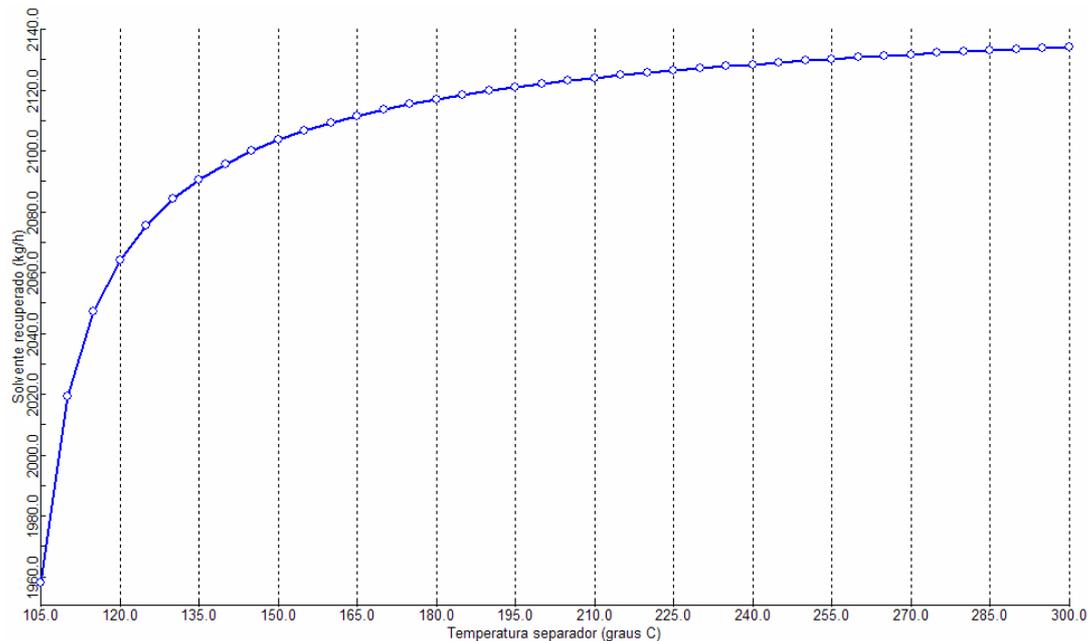


Figura 5.22: Vazão de solvente recuperado em função da temperatura do separador.

Uma análise final que pôde ser feita a partir da simulação da planta piloto foi relativa à unidade de separação. A Figura 5.21 apresenta o gráfico que relaciona a vazão de propano no óleo desasfaltado (DAO) com a temperatura do vaso de separação. Como é possível observar, o aumento da temperatura no separador promove uma melhor separação entre o solvente e o DAO até certo ponto, ou seja, a temperatura não é a única variável que influencia a recuperação do solvente. Esta afirmação vem do fato de que a vazão de solvente no DAO diminui na medida em que a temperatura aumenta, até atingir um platô, a partir do qual já não se observa redução na vazão de propano.

A partir das simulações foi observado que as variáveis de processo que mais influenciam a separação e seletividade são: a temperatura do solvente; a razão solvente/óleo que, como apresentado na Figura 5.18, apresenta um ponto ótimo em torno da razão de 4:1 e a temperatura no vaso separador. De maneira geral, a temperatura de extração é a variável que mais influencia a seletividade do processo. Contudo, um aumento da temperatura promove uma melhor solubilidade do óleo no propano, melhorando o rendimento do processo, porém comprometendo a

seletividade, uma vez que a solubilidade do solvente aumenta para os compostos indesejáveis também, no caso os asfaltenos e frações mais pesadas.

Na etapa de separação do DAO e do solvente, observou-se que a temperatura do vaso separador é um fator importante para promover uma boa separação e recuperação de propano. Constatou-se também, que um gradiente interno de temperatura no separador, aumenta o rendimento do mesmo, uma vez que cria um refluxo interno que aumenta o efeito de separação de fases provocado pela mudança de pressão na entrada do ciclone.

Em termos da pressão na coluna de extração, esta não se apresentou como uma variável importante em termos de aumento do rendimento da extração. Como se trata de uma separação líquido – líquido (o asfaleno é separado em condições sub-críticas), somente é necessário manter a pressão do sistema acima da pressão de vapor do solvente, na máxima temperatura de operação. Observa-se também, que o aumento da pressão do sistema, aumenta a densidade do propano, tornando-o menos seletivo e fazendo com que componentes indesejáveis sejam solubilizados.

Enquanto que é mais conveniente separar os asfaltenos em condições de propano subcrítico, o óleo desasfaltado é separado mais eficientemente quando o propano encontra-se em condições supercríticas. Desta forma, assim como no processo ROSE, a separação do DAO e do solvente no estado supercrítico permite uma grande economia de energia no processo, uma vez que não se faz necessário um flash total da corrente de entrada do separador.

As simulações foram realizadas para os dois solventes que serão utilizados nos experimentos na planta piloto, o CO₂ e o Propano. Contudo, como será apresentado no capítulo 6 a seguir, os testes iniciais na planta piloto foram realizados apenas com o CO₂, uma vez que é um solvente de mais fácil manuseio e que obteve melhor resposta inicial da bomba de alimentação de solvente.

Capítulo 6 Instalação, Comissionamento e Testes Iniciais na Planta Piloto de Desasfaltação Supercrítica.

A seguir está descrito o processo de comissionamento e testes na planta piloto de desasfaltação supercrítica. Juntamente com os testes são apresentadas as observações feitas e as conseqüentes modificações de projeto resultantes.

6.1 Instalação e Verificações Iniciais

A planta piloto de desasfaltação supercrítica foi construída pela empresa Autic instalações industriais Ltda. Segundo as especificações de projeto detalhadas no Capítulo 4 e Anexo I. Uma vez construída a planta, esta foi transferida para as instalações do laboratório na UNICAMP e foram feitas as instalações e verificações iniciais a fim de possibilitar que a planta opere de acordo com os parâmetros de projeto.

Inicialmente foram feitas as instalações elétricas e demais utilidades necessárias. Iniciou-se o processo de acomodação da planta pela instalação sistema de exaustão, feito considerando-se as dimensões da área em corte transversal da planta piloto, a fim de otimizar a extração de possíveis vazamentos de solvente nas linhas de processo, bem como o esgotamento do CO₂ utilizado, uma vez que este não apresenta sistema de recuperação e armazenamento, sendo liberado à atmosfera ao final de cada corrida.

Posterior à inclusão do sistema de exaustão, foi feita a calibração dos medidores e controladores de temperatura, bem como dos medidores de pressão. Esta etapa incluiu uma verificação do sistema elétrico e adequação do mesmo para garantir o isolamento do sistema, reduzindo o risco de contato do propano com terminações elétricas.

Foi feita também a instalação das tubulações para os cilindros de solvente (CO₂ e propano) e gás de purga (nitrogênio) e verificou-se a circulação do fluido de refrigeração do sistema, que consiste em água e etileno glicol.

6.2 Testes Iniciais na Planta Piloto

6.2.1 Testes em Branco

Devido à complexidade do processo e levando-se em consideração que o projeto da planta piloto tinha de ser verificado e testado para as condições de processo, os testes iniciais no sistema foram conduzidos sem matéria prima, ou seja, foram testes em branco. Escolheu-se testar a planta em corridas em branco, uma vez que o objetivo inicial era apenas garantir que a planta poderia operar segundo o projeto, não apresentando vazamentos e mantendo os solventes no estado líquido ao longo da tubulação. Além disso, estes testes também foram importantes para verificar a eficiência das bombas de solvente e do sistema de controle de temperatura e a capacidade do sistema de manter a pressão de trabalho, bem como possibilitar a familiarização com a planta piloto.

Os testes em branco consistiram, essencialmente, no bombeamento de cada um dos solventes a serem utilizados em experimentos na planta piloto de desasfaltação e na verificação do funcionamento adequado dos sistemas de resfriamento, aquecimento, controle de temperatura e medição de pressão. O procedimento para a realização destes testes é descrito a seguir.

Previamente ao início do bombeamento do solvente foi realizada uma verificação de segurança, confirmando o fechamento de todas as válvulas, dos cilindros de gás e funcionamento de todos os controladores de temperatura e pressão do equipamento. Uma vez concluída a verificação da planta piloto, inicia-se a etapa de limpeza do sistema (linhas e vasos de extração e separação), através de purga com nitrogênio (N₂).

Finalizadas as verificações e limpeza do equipamento, foi iniciado o teste com os solventes. Para isso, foi aberta a válvula da respectiva linha de alimentação, ligada ao cilindro do gás desejado (CO₂ ou propano). Uma vez preenchida a linha com o solvente, ligou-se a bomba correspondente e foi iniciado o bombeamento do solvente ao extrator, tendo como objetivo atingir uma pressão próxima a 137 bar (140 kgf/cm²), considerada suficiente para confirmar o funcionamento adequado do sistema para o estudo de desasfaltação supercrítica de resíduos de petróleo.

Uma vez atingida a pressão estipulada, a válvula de entrada ao extrator foi fechada e a bomba desligada. A pressão no sistema foi mantida por algumas horas, simulando o tempo de residência que seria utilizado no processo com o resíduo. Diversos tempos de residência diferentes foram testados, variando de 2 a 4 horas até 16 horas.

6.2.2 Resultado dos Testes em Branco

De maneira geral, o sistema apresentou boa resposta para os testes de manutenção da pressão e bombeamento de CO₂, mantendo a pressão estipulada, mesmo após 16 horas de armazenamento no vaso extrator. Não foram constatados pontos de vazamento ou de vaporização de solvente na linha. Contudo, observou-se que o desempenho do sistema de bombeamento de CO₂ não estava de acordo com o esperado uma vez que apresentou grande dificuldade para atingir a pressão desejada, demandando uma quantidade de tempo excessiva (cerca de 4 horas).

Uma vez constatada a dificuldade para atingir a pressão de trabalho, preencheu-se o extrator com esferas de vidro, simulando o volume que seria ocupado pelo resíduo de petróleo, obtendo assim um sistema mais próximo do obtido em uma corrida com resíduo. Os testes que se seguiram a esta inclusão, apresentaram os mesmos problemas para atingir a pressão desejada, apesar da redução do volume útil a ser preenchido pelo solvente, o que explicitou erros no dimensionamento da bomba de CO₂.

Os testes com propano seguiram o mesmo procedimento dos testes com CO₂. Contudo, os problemas apresentados pela planta piloto para o funcionamento com propano estavam relacionados não apenas com erros no dimensionamento da bomba, mas também no projeto da linha de solvente.

A linha de propano apresenta um vaso pulmão adicional, que não está presente na linha de CO₂. No início, com a abertura do cilindro de propano, a planta piloto apresentou dificuldade para formar um volume de propano líquido, etapa que exigiu que fosse despendido um tempo muito superior ao esperado e ao desejado, tendo-se em vista o tempo de duração de um experimento. Em média, para os testes em branco realizados antes das modificações feitas, esta etapa demandou cerca de 3 horas.

Uma vez logrado o armazenamento do volume de propano no vaso pulmão e iniciado o bombeamento do solvente, constatou-se que a bomba de propano também apresentou falhas no projeto, não conseguindo bombear o solvente ao extrator. Ao final das corridas em branco realizadas para o propano, a pressão de 140 kgf/cm² somente foi atingida em um dos testes.

Um dos fatores que dificultou o bombeamento do propano, além das falhas na bomba, foi o fato de que a pressão do sistema não foi suficiente para manter o propano no estado líquido, condição necessária para que a bomba operasse de forma adequada. A vaporização do propano se deu, fundamentalmente, devido ao fato das condições de pressão e temperatura da linha estarem muito próximas da pressão de vapor do propano. Como as linhas do propano apresentam muitos pontos de perda de carga (válvulas e cotovelos), a queda de pressão do solvente na linha era suficiente para vaporizar o solvente.

Uma vez identificados os problemas de projeto mencionados, foram feitas modificações na planta piloto para obter o desempenho necessário, antes de iniciar os testes com o resíduo de petróleo.

As bombas responsáveis pelo bombeamento dos solventes sofreram pequenas modificações, apenas para aumentar a resistência do eixo, melhorando a robustez do equipamento, na tentativa de melhorar a eficiência das bombas.

Com relação às dificuldades de alimentação de propano ao sistema, foram necessárias modificações mais importantes no projeto da planta piloto.

Para solucionar as dificuldades de entrada e armazenamento do propano no vaso pulmão, foi adicionada uma bomba pneumática a montante da entrada do vaso pulmão de propano, promovendo um bombeamento de entrada de propano e reduzindo o tempo para o preenchimento do reservatório. A Figura 6.1 apresenta a foto da bomba pneumática adicionada à planta.

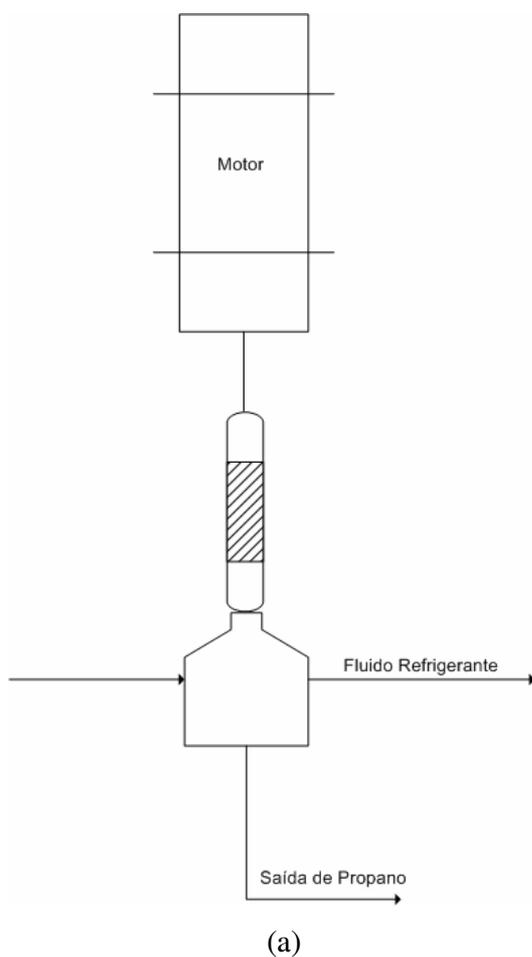


Figura 6.1: Bomba pneumática de propano. (a) Esquema da bomba, (b) foto da bomba instalada na planta piloto

Para solucionar os problemas de vaporização do propano na linha, foram feitas modificações na linha de propano.

Observou-se durante os testes, que a temperatura do fluido refrigerante era uma variável de processo importante, em etapas anteriores à entrada do solvente no vaso de extração. O controle adequado dessa temperatura na cabeça das bombas de solvente tinha um papel importante na manutenção do estado líquido do CO₂ e do propano.

Ao entrar na cabeça das bombas, os solventes sofrem expansão, perdendo calor e podendo congelar na tubulação de saída. Para evitar tal cenário, a temperatura do banho do sistema, que inicialmente era utilizada no valor mínimo, correspondente a -5°C, teve que ser elevada. Após uma série de testes com CO₂, definiu-se que a temperatura do banho refrigerante que garantia o bom funcionamento do sistema era em torno de 3°C. Para o propano o processo foi mais demorado e incluiu uma modificação na linha de saída da bomba.

Observou-se que o propano apresentava um equilíbrio sensível a modificações na pressão e que eventualmente acabava vaporizando na linha, antes de entrar no extrator. Com isso, além do ajuste da temperatura do banho, que foi definida em torno de -2°C, foi adicionada uma serpentina de resfriamento na linha entre a saída da bomba e o misturador, como apresentado na Figura 6.2 a seguir.

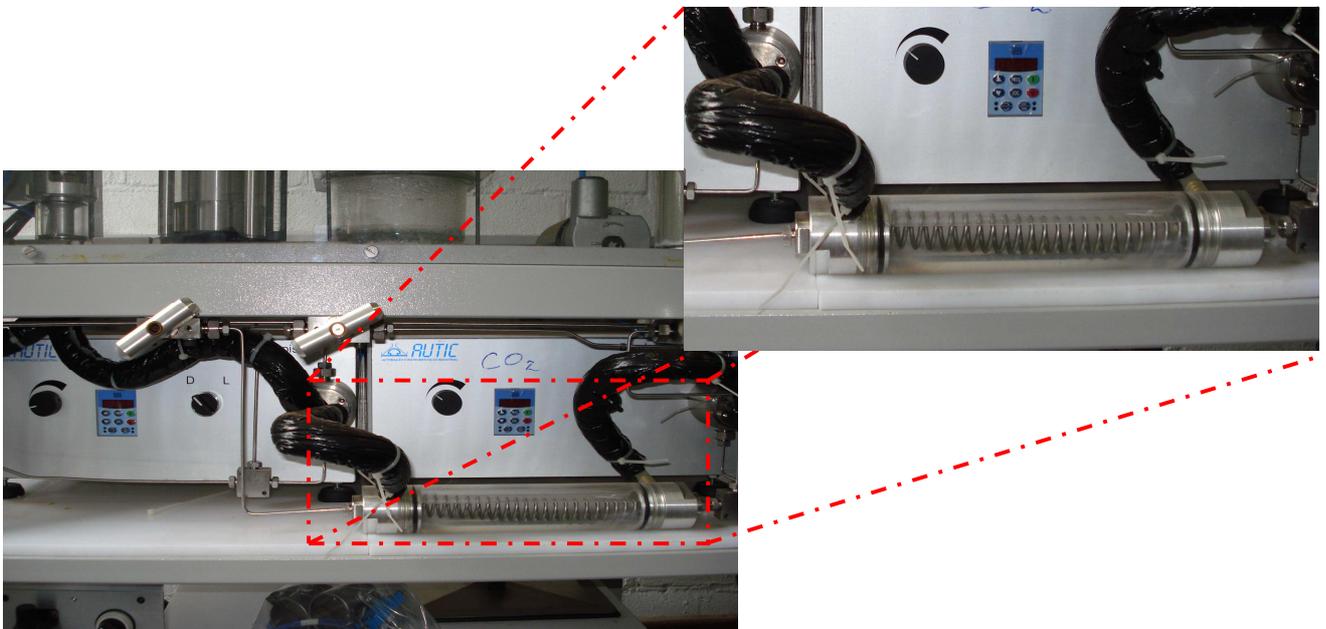


Figura 6.2: Sistema de resfriamento posterior a cabeça da bomba.

6.2.3 Primeiro Teste com Resíduo de Vácuo

Após a conclusão das modificações na parte de bombeamento do sistema, foi realizado um primeiro teste da unidade com resíduo de vácuo. Para tal, foi utilizado o resíduo de vácuo 460°C₊ do petróleo α . Escolheu-se esse resíduo, pois apresenta certa fluidez à temperatura ambiente, facilitando sua alimentação no extrator, além de ser um resíduo considerado mais leve, maximizando, assim, a possibilidade de extração de óleo desasfaltado (DAO). O solvente utilizado no teste foi o CO₂, uma vez que é de mais fácil manuseio e mais seguro que o propano, sendo por esse motivo mais indicado para um primeiro teste com petróleo.

O teste foi iniciado seguindo-se os passos descritos no Capítulo 4. Primeiramente foi adicionado o resíduo de petróleo α ao extrator. Esperou-se que o sistema atingisse a temperatura de *set point* e iniciou-se a alimentação do CO₂ até atingida a pressão de 70 bar (subcrítica). A Tabela 6.1 a seguir apresenta os valores de temperatura estipulados para este teste.

Tabela 6.1: Valores de temperatura definidos para o primeiro teste com resíduo.

Local na planta Piloto	Temperatura de <i>set point</i> (°C)
Linha de entrada de solvente – Base extrator	30
Base do extrator	30
Topo do extrator	34
Válvula micrométrica 1 (Topo extrator)	56
Válvula micrométrica 2 (exaustão de solvente)	56

Os valores apresentados na Tabela 6.1, foram definidos, tendo como referência a temperatura crítica do CO₂. Com isso, definiu-se que a temperatura de entrada no extrator, bem como a temperatura na base deste, seriam próximas, porém, abaixo da temperatura crítica ($T_c=31,1$). A temperatura na parte superior do extrator, foi definida como mais elevada que a base, para criar um gradiente de temperatura, estimulando a formação de um refluxo interno, melhorando o desempenho do equipamento.

Uma vez estabilizada a temperatura da planta piloto, iniciou-se o bombeamento do solvente. Durante o bombeamento, observou-se uma grande dificuldade da bomba em sobrepor a pressão de 65 bar. Durante o bombeamento, tentou-se ajustar melhor a temperatura do banho, para assegurar que o CO₂ estivesse no estado líquido e foi variada a vazão do solvente através do fechamento e abertura da válvula de entrada ao extrator (na tentativa de gerar um ponto de pressão maior no local e estimular o solvente a entrar no extrator). Após 4 horas de bombeamento, desligou-se a bomba e o solvente foi liberado ao sistema de exaustão. Ao abrir o vaso de extração, observou-se que o resíduo de vácuo havia escorrido pela entrada de solvente, na base do extrator e havia bloqueado diversas linhas adjacentes.

O problema de escoamento do petróleo pelas linhas de alimentação de solvente indicou um grave erro no projeto inicial, que não contemplava as características físicas da matéria prima que seria utilizada na planta piloto. Devido a esse fato, foi necessário modificar o sistema de alimentação do solvente. Para tanto, foram consideradas duas soluções.

Uma solução considerada foi baseada no artigo de M.D. Deo, J. Hwang e F.V. Hanson, no qual é descrita uma planta piloto de desasfatação supercrítica, onde a alimentação de solvente no extrator se faz por meio de um tubo pescador que entra no topo do extrator e chega próximo ao fundo do mesmo. Esta solução permitiria que o fundo do extrator fosse fechado evitando o escoamento da matéria prima. Contudo, esta medida exigiria que o vaso de extração fosse modificado. Isso acarretaria a necessidade de testá-lo e certificá-lo novamente para as pressões de trabalho, medida que tomaria muito tempo.

Uma segunda solução considerada foi a inclusão de uma válvula de retenção, instalada imediatamente antes da entrada do solvente ao extrator, permitindo que o solvente entrasse no extrator, mas bloqueando o fluxo de petróleo no sentido oposto, como mostrado na Figura 6.3 a seguir.

Optou-se pela inclusão da válvula de retenção, uma vez que exigia apenas pequenas modificações na tubulação e seria tão eficiente quanto a primeira alternativa. Por se tratar de uma intervenção menor no projeto inicial do piloto,

seria possível recomençar os testes de forma mais imediata, não tendo que despende tempo de experimentos, aguardando a validação do equipamento após as modificações.

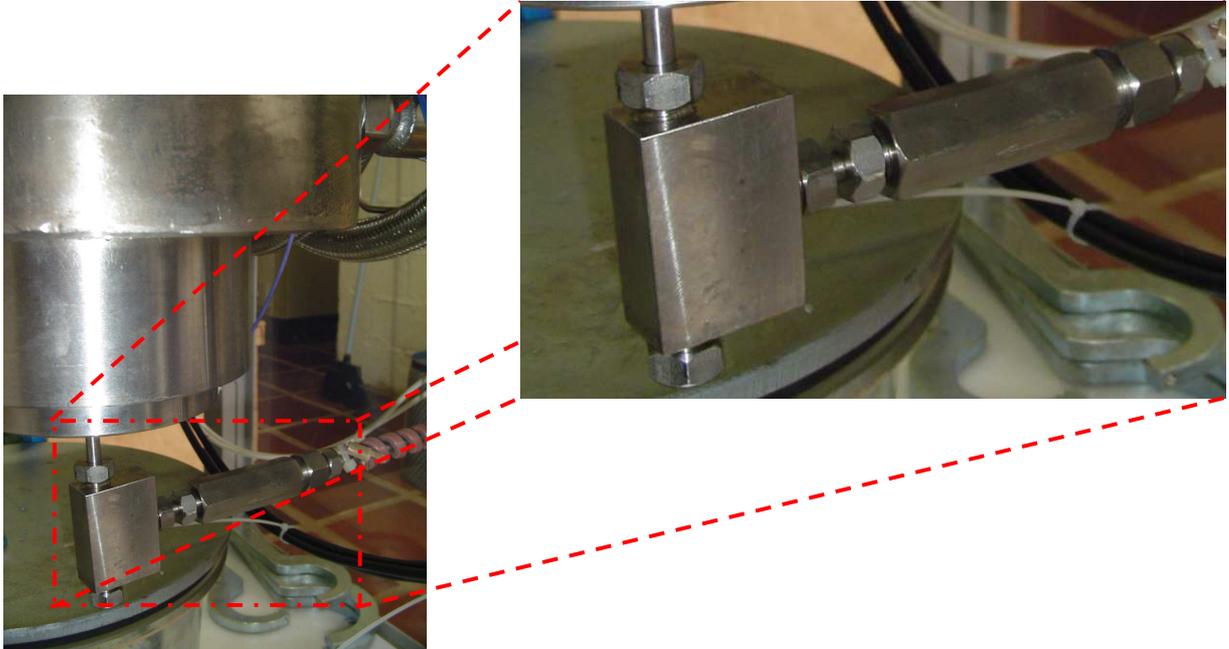


Figura 6.3: Válvula de retenção na entrada do extrator.

Outras modificações realizadas incluíram a adição de um sistema de aquecimento no ciclone, adição de manômetros e inclusão de um dessecador.

O sistema de aquecimento consiste em duas resistências, colocadas na parte inferior e superior do separador, com capacidade de chegar até 300 °C. O aquecimento no ciclone tem a finalidade de favorecer a separação do solvente do DAO, uma vez que essa separação, como foi visto no capítulo 5, se dá em condições supercríticas. O sistema é composto por duas resistências que chegam à 300°C, um relê de estado sólido, termopar e controladores de temperatura, para cada uma das resistências.

Foram incluídos dois manômetros nas linhas que podem ser vistos na Figura 6.4. Na Figura 6.4 (a) é apresentado o manômetro incluído para monitorar a pressão do solvente que sai da bomba pistão e entra no misturador. Na Figura 6.4 (b) é apresentado o manômetro usado para medir a pressão do propano na saída da bomba pneumática de preenchimento do vaso pulmão.



(a)



(b)

Figura 6.4: Manômetros incluídos. (a) manômetro do misturador, (b) manômetro na entrada do vaso pulmão de propano.

O dessecador foi incluído juntamente à linha de vácuo do piloto, para auxiliar a retirada do solvente durante a limpeza do equipamento.

Após estas modificações, foram realizados outros testes em branco com o CO_2 . Durante a realização de um destes testes em branco, após abrir-se a válvula para a passagem do CO_2 para o vaso de extração, a pressão do manômetro do vaso de extração não atingiu o valor esperado. Isto se deve ao fato de que a fita de aquecimento da linha, na entrada do extrator, estava queimada. Por questões de segurança, resolveu-se então alterar a instalação desta fita de aquecimento, mantendo as conexões mais isoladas e menos sujeitas às intervenções externas, a fim de evitar o contato acidental com a conexão elétrica, o que poderia acarretar um novo curto na fita.

6.3 Teste com Óleo de Palma

Uma vez feitas as modificações no projeto a partir dos resultados dos testes em branco, iniciou-se a utilização da planta piloto com matéria prima. Optou-se por não utilizar diretamente o petróleo, a fim de tratar, inicialmente com um sistema

mais simples, garantindo a eficiência da extração, antes de utilizar o petróleo que, além de ser um sistema complexo, estava disponível em quantidades menos abundantes que o óleo de palma. Outro motivo pelo qual foi escolhido o óleo de palma está relacionado com os trabalhos desenvolvidos dentro do grupo pertencente aos laboratórios LOPCA (Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado) e LDPS (Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação), esse fato nos permitiu ter a assistência, bem como a base experimental de trabalhos já realizados (trabalhos relacionados: C.B. Batistella, E. B. Moraes, E. Boss).

Os testes com o óleo de palma seguiram o mesmo roteiro definido e descrito para a utilização de petróleo. Primeiramente o óleo de palma foi alimentado ao extrator. Quando foi atingido o equilíbrio térmico na planta piloto, iniciou-se a alimentação de solvente até que fosse atingida a pressão de trabalho fosse atingida, iniciando-se nesse ponto o tempo de residência da mistura, antes de liberar a passagem para o separador ciclone.

O volume de óleo de palma alimentado ao extrator foi de 1200 ml. Este volume foi escolhido considerando-se o volume total do extrator, que é de 3000 ml e levando-se em conta a extrema dificuldade das bombas da planta piloto em atingir altas pressões. Com esse volume o espaço livre para o solvente é mais reduzido, permitindo que a pressão desejada seja atingida mais rapidamente. Contudo, o fator de compressibilidade do CO₂ aumenta com o aumento da pressão. Desta forma, na medida em que a pressão no extrator é elevada, o volume de CO₂ que pode ser alimentado aumenta.

A Tabela 6.1 a seguir apresenta os valores de *set point* e reais de processo para a temperatura no início do experimento com óleo de palma, incluindo o controle de temperatura para o separador, adicionado juntamente com as modificações mencionadas anteriormente.

Tabela 6.1: Temperaturas da planta piloto no início do experimento com óleo de palma

	Set point	Início do experimento
Extrator (topo / fundo)	75°C/65°C	70°C/65°C
Ciclone (topo/fundo)	80°C/75°C	80°C/75°C

A temperatura das válvulas micrométricas foi fixada em 50 °C.

O resultado do teste não foi satisfatório. Embora os sistemas de aquecimento e resfriamento incluídos em etapas anteriores tenham funcionado de maneira adequada, a bomba de solvente não operou conforme o esperado.

No início do experimento a bomba de CO₂ estava bombeando o solvente com certa dificuldade, porém, após 30 minutos de bombeamento, atingida a pressão de 65 bar, a bomba começou a cavitatar e a pressão apresentou grande oscilação, sempre em torno de 65 bar.

Diante deste comportamento do sistema, o experimento foi abortado e as bombas foram inspecionadas, para avaliar as causas da cavitação. A análise das bombas mostrou que o pistão, bem como o motor haviam sido danificados pelo esforço de bombeamento. Este fato, comprovou algo que já havia sido observado em experimentos anteriores, que indicaram que as bombas de solvente estavam subdimensionadas para o sistema.

As bombas pistão de deslocamento positivo inicialmente utilizadas na planta piloto deslocavam um volume, quando em frequência máxima de oscilação, de 11 ml/min. Considerando que o volume do extrator é de 3000 ml, já se esperava que as bombas apresentassem dificuldades para atingir as pressões de trabalho. Contudo, devido a limitações de tempo e orçamento, nos testes e modificações iniciais procurou-se evitar a substituição das bombas. Contudo, diante da impossibilidade da planta piloto de operar com o sistema de bombeamento instalado, foi necessário modificar os dispositivos de alimentação de solvente, para tanto, as bombas de deslocamento positivo foram substituídas por uma bomba pneumática.

6.4 Bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão (1:100)

Na Figura 6.5 é apresentada a bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão (1:100), que substituiu as bombas pistão inicialmente instaladas na planta piloto.

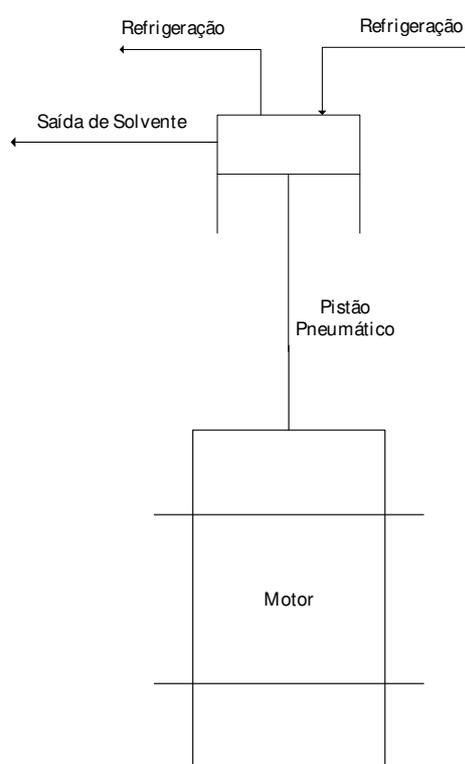


Figura 6.5: Foto da bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão (1:100). (a) Esquema da estrutura da bomba. (b) Foto da bomba instalada na planta piloto.

Como mencionado, foi constatado que a reduzida capacidade de vazão da bomba (11ml/min) não permitia que o solvente se mantivesse no estado líquido, podendo ser bombeado de maneira eficiente ao vaso de extração. Em consequência disto, foi elaborado um projeto para uma nova bomba, que utiliza outro princípio de funcionamento. A bomba pistão foi então substituída por uma bomba pneumática de vazão regulável (bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão 1:100), cujas especificações são apresentadas na Tabela 6.2 a seguir.

A bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão 1:100 (que também opera por deslocamento positivo), foi projetada exclusivamente para ser utilizada no equipamento de extração supercrítica. Esta possui um pistão de aço inox 316L, um pistão pneumático que segue a norma ISO, corpo e êmbolo de inox, válvulas de retenção, cabeça com refrigeração para resfriamento do solvente e regulador de pressão pneumático, para controle de vazão. A fonte de alimentação pneumática apresenta pressão de 6 bar e entrada com mangueira de 6 mm de diâmetro interno. A vazão da bomba pode ser regulada para atingir até 120ml/Minuto com 100 bar de pressão. Além disso, possui cabeçote com entrada para refrigeração do gás, cuja temperatura recomendada de trabalho é de -5° C para evitar problemas de cavitação. A pressão limite desta bomba é de 700 bar.

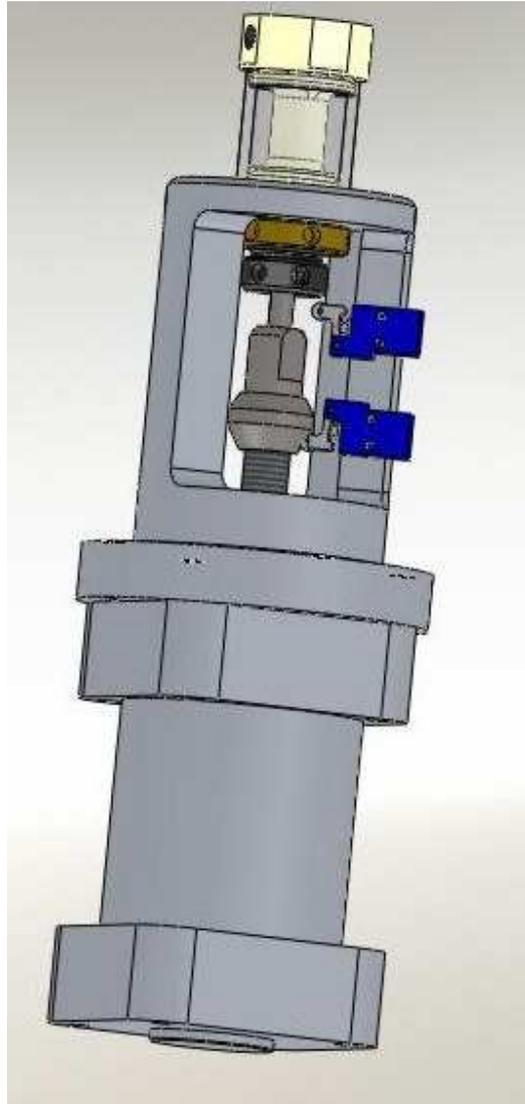


Figura 6.6: Bomba do tipo *booster* para multiplicação de pressão (1:100).

A bomba *booster* foi instalada de forma a ficar diretamente ligada ao cilindro de solvente. Desta forma, foram evitados pontos de queda de pressão, como válvulas e cotovelos. Outra modificação nas linhas foi referente à saída da bomba. Nesta região do sistema, também houve uma tentativa de tornar o curso da linha o mais direto possível em direção à entrada do extrator. Para tanto, a linha de saída da bomba foi modificada de forma a ligar-se diretamente ao misturador, sem passar por nenhuma válvula.

A Figura 6.7 apresenta um esquema das novas conexões, partindo do cilindro de solvente, até a entrada do extrator. Como é possível observar da figura, o caminho entre o cilindro e a bomba, bem como entre a bomba e o extrator, é muito mais direto do que o esquema original da planta piloto, apresentado no Anexo I. Esta modificação favorece o bombeamento eficiente do solvente, demandando menos tempo e reduz a possibilidade de vaporização do solvente por queda de pressão. Outro ponto favorecido pelo novo desenho da tubulação são os possíveis pontos de perda de solvente por vazamento na linha, uma vez que foi reduzido o número de conexões e válvulas.

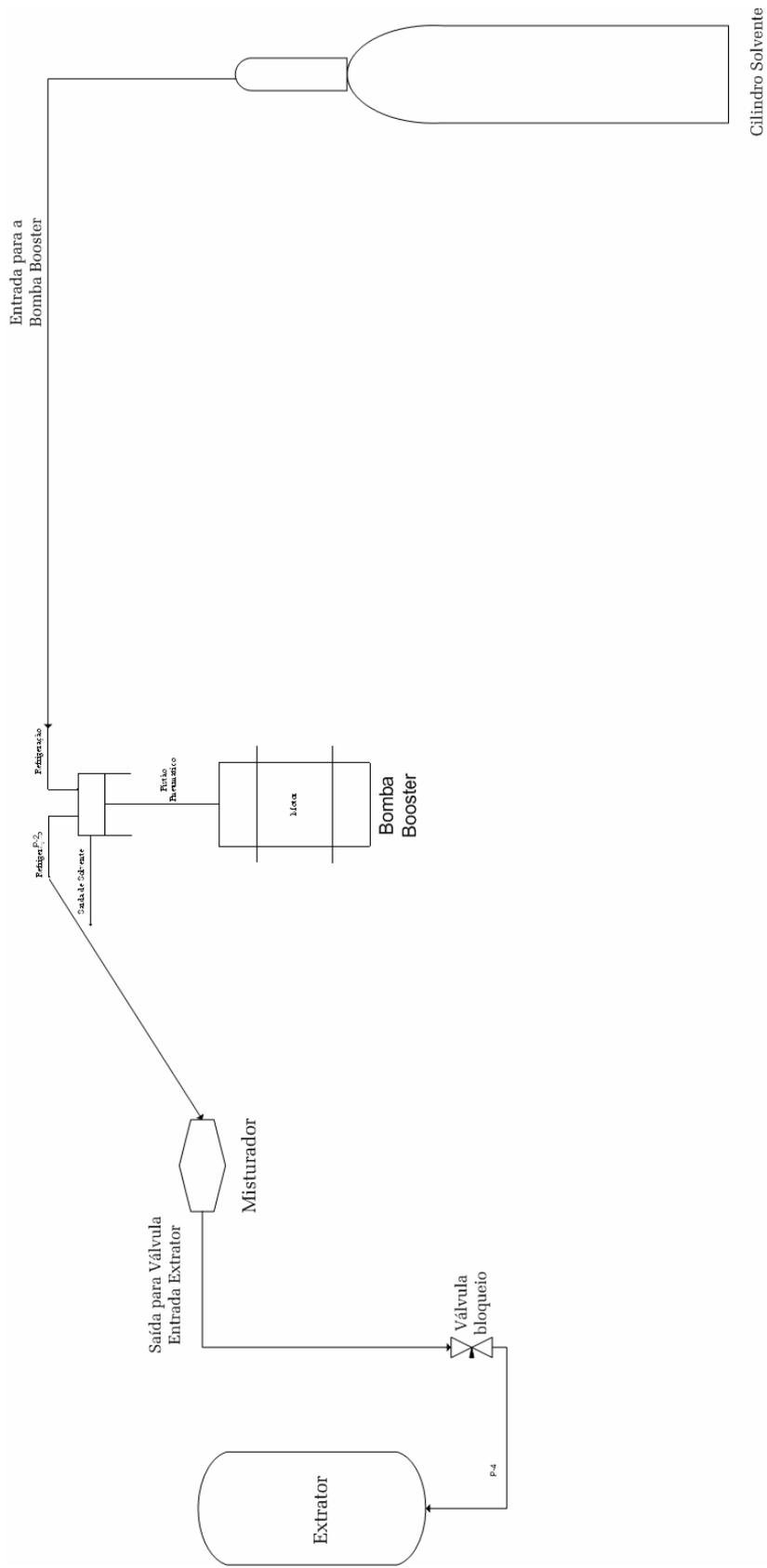


Figura 6.7: Desenho esquemático das linhas após a instalação da bomba Booster

6.5 Resultados dos testes iniciais realizados com a bomba pneumática

Após a instalação da bomba booster, foram feitos novos testes em branco. Esta medida foi tomada como uma prevenção, visto que era necessária a familiarização com a nova bomba e a observação do comportamento do sistema depois as modificações feitas nas linhas.

Os testes de verificação de instalação tiveram como principal objetivo, confirmar a adequação da bomba às especificações requeridas para o bombeamento eficiente do solvente e a adequação das modificações feitas nas linhas do sistema a fim de simplificar o caminho do solvente ao longo da planta piloto.

Como apresentado na Figura 6.7, as modificações feitas nas linhas de solvente, tiveram como principal objetivo, levar de forma mais direta o solvente ao extrator, evitando-se perda de carga ao longo do sistema. A seguir é apresentada a Figura 6.8, que contém a foto do sistema já modificado, com a bomba instalada (complemento da Figura 6.5 (b), que apresenta a linha do cilindro à bomba).

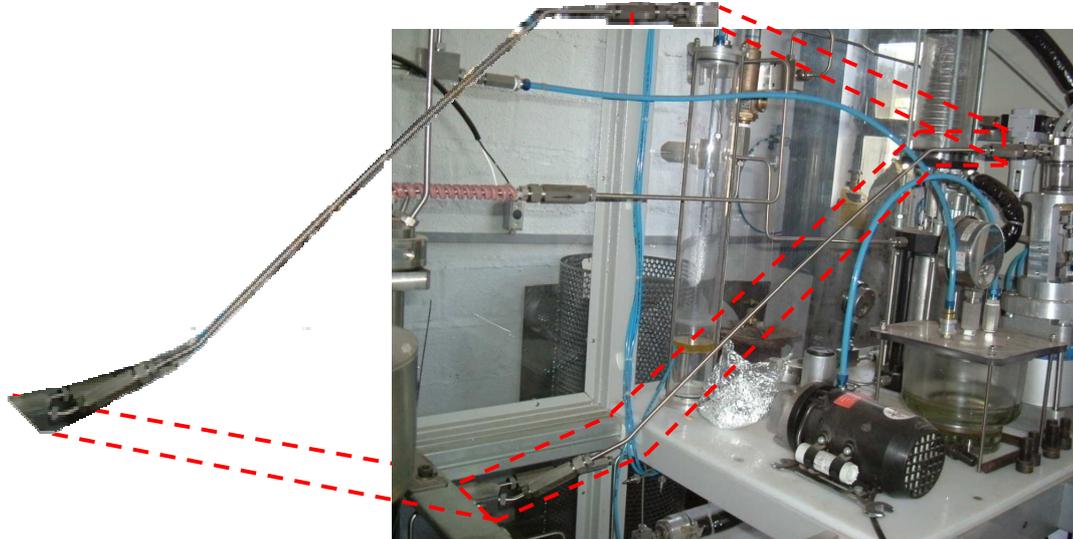


Figura 6.8: Tubulação conectando a saída da bomba ao misturador.

Os testes em branco seguiram o mesmo procedimento dos testes em branco iniciais, nos quais primeiramente era aberta a válvula do cilindro de solvente, em seguida era acionada a bomba, juntamente com a abertura da válvula de entrada ao extrator. O solvente era bombeado no sistema até que fosse atingida a pressão de 140 kgf/cm².

Devido ao fato da bomba *booster* operar com ar comprimido, foi necessário adicionar à estrutura do laboratório, um filtro na saída da linha de ar comprimido, instalada nas dependências do laboratório. Considerando-se o funcionamento da bomba, foi necessário iniciar o teste em branco com a verificação do sistema de ar comprimido e a reação da bomba a diferentes vazões. Com isso, regulou-se a pressão de trabalho da bomba para 76 kgf/cm², que corresponde a uma pressão acima, porém próxima, da pressão do cilindro de CO₂ (66 kgf/cm²). Na medida em que o sistema atingia a pressão determinada, esta foi gradativamente aumentada até a pressão de 140 kgf/cm², como definido para os testes em branco com a estrutura inicial da planta piloto.

O sistema respondeu de forma muito satisfatória aos testes sem matéria prima, levando 10 minutos para preencher todo o volume do extrator, sem que houvesse a necessidade e utilizar esferas de vidro (como nos testes iniciais). A bomba multiplicadora de pressão permite que o gás chegue ao extrator na pressão definida no medidor de vazão, por esse motivo e pelo aumento na capacidade de volume bombeado, o tempo de alimentação do solvente pôde ser reduzido de uma média de 4 horas observadas nos primeiros testes, para 30 minutos.

Os testes iniciais foram realizados somente para o CO₂, uma vez que é um solvente mais fácil e segura de operar que o propano, além de requerer medidas de segurança menos específicas, por não se tratar de um gás combustível. Portanto, optou-se pela verificação completa da operação do sistema com CO₂ antes da utilização de propano na planta piloto.

Apesar do bom funcionamento do sistema, algumas questões a respeito da operação da bomba ainda não foram satisfatórias. Mesmo levando 12% do tempo

que a bomba do projeto inicial, o ruído provocado pelo sistema pneumático da bomba é muito elevado, comprometendo a qualidade no ambiente do laboratório e nas proximidades. Também foi possível observar a partir dos testes que o eixo da bomba não era robusto o suficiente, uma vez que, após o segundo teste em branco, a bomba teve que ser reparada devido a um ponto do eixo que apresentou uma fratura devido a esforço. Após a reparação da bomba, a estrutura do eixo foi reforçada, para evitar novas falhas, porém o nível de ruído permaneceu elevado, fato que exigiu a utilização de protetores auriculares para a operação do equipamento.

Uma vez concluídos os testes em branco com o CO₂ e verificado o funcionamento seguro do novo sistema de bombeamento, foram feitos novos testes com resíduo de petróleo.

6.6 Teste com o petróleo α (nome fantasia)

Para o teste com resíduo de petróleo na planta piloto com a nova configuração, foi utilizada uma mistura de petróleo α corte 400°C+ e lubrificante neutro pesado (NP), sendo que o solvente utilizado foi o CO₂, uma vez que este havia sido o solvente testado até o momento.

Escolheu-se uma mistura de resíduo de petróleo e óleo lubrificante neutro leve, a fim de utilizar uma matéria prima que pudesse maximizar os efeitos de obtenção de óleo desasfaltado. Neste caso, o óleo lubrificante tem a função de aumentar a fração leve que seria extraída, uma vez que, como apresentado no Capítulo 5 nos diagramas ternários de equilíbrio de fases, o CO₂ não apresenta boa seletividade para o sistema, fato que resulta na obtenção de quantidades reduzidas de óleo desasfaltado.

Para a preparação da matéria prima que seria alimentada ao extrator, foram pesadas as massas de óleo lubrificante neutro leve e de resíduo de petróleo α corte 400°C+ e as quantidades foram misturadas, para formar uma solução uniforme. Para

a pesagem do resíduo de petróleo, este foi previamente aquecido em um forno a 200 °C, para que apresentasse uma consistência menos viscosa, facilitando o manuseio.

Massa de lubrificante neutro pesado: 1,105 kg

Massa de lubrificante + resíduo α 400°C+: 1,590 kg

As massas foram definidas de forma a obter uma fração de 40% de neutro leve na mistura total e 60% de resíduo de petróleo. Este critério teve como base somente garantir que a maior fração fosse constituída por petróleo, porém que houvesse uma fração consideravelmente elevada de óleo lubrificante, maximizando a obtenção de óleo desasfaltado. Contudo, não foi adicionado todo o volume preparado. Considerando-se que o volume total do extrator é de 3 litros e que a mistura de petróleo e óleo lubrificante preparada resultou em um volume de, aproximadamente, 1,800 litros; para permitir que a razão solvente: óleo pudesse estar em níveis de acordo com o recomendado (que é em torno de 8:1) foram alimentados ao extrator 1,200L da mistura de matéria prima. Com isso, a massa alimentada ao extrator foi de 0,805 kg e a massa restante (não adicionada ao equipamento) foi de 0,785 kg.

Uma vez alimentada a mistura de resíduo e óleo lubrificante ao extrator, a unidade foi fechada e foi seguido o procedimento descrito para a operação da planta piloto. Conectaram-se as tubulações de saída no topo do extrator, bem como os termopares desta unidade. Esperou-se o sistema atingir o equilíbrio térmico e iniciou-se o bombeamento do solvente. O tempo de alimentação foi de 30 minutos. A vazão de alimentação do solvente foi de 312 ml/min e a razão solvente óleo foi de 8:1 (razão calculada para o volume de solvente à pressão no cilindro). O solvente ficou em contato com a mistura por um tempo de residência pré-estabelecido de 4 horas e meia. Em seguida, iniciou-se a abertura da válvula que permite a passagem para o vaso de separação.

A pressão foi aliviada aos poucos a fim de favorecer a separação do óleo e do solvente. O processo de flash da amostra de extrato durou 2 horas.

A tabela 6.3 a seguir, apresenta a temperatura de *set point* nos diversos pontos controlados da planta piloto. A tabela 6.4 apresenta a evolução da pressão no extrator ao longo do experimento com resíduo de petróleo e óleo lubrificante.

Tabela 6.3: Temperaturas de *set point* e no início do experimento com petróleo.

	<i>Set point</i>	Início do experimento
Extrator (topo / fundo)	75°C/65°C	75°C/63°C
Ciclone (topo/fundo)	80°C/75°C	78°C/75°C
Válvula micrométrica (VM1)	50°C	49°C
Válvula micrométrica (VM2)	50°C	50°C

Tabela 6.4: Pressão no extrator durante o experimento com resíduo de petróleo

	Início do experimento (10:15 hs)	11:15 hs	13:10 hs	14:45 hs
Extrator	145 bar	160 bar	160 bar	160 bar

O primeiro teste realizado com a mistura de petróleo e óleo lubrificante foi feito sem que houvesse a manutenção da pressão no extrator durante o procedimento de flash da mistura no separador, com isso, foi constatado que enquanto a pressão do extrator estava elevada (no início da liberação do extrato ao separador ciclone), houve separação do CO₂ e do óleo desasfaltado, produzindo um precipitado no separador, que foi posteriormente recolhido. Contudo, o volume de DAO obtido nesse primeiro teste foi muito reduzido, uma vez que a queda de pressão no extrator durante a liberação do extrato fez com que o equilíbrio de fases do sistema sofresse uma perturbação que resultou na precipitação do DAO retido no extrato, ainda dentro do extrator, com isso, a eficiência do sistema foi prejudicada e o resultado da separação não foi satisfatória.

A fim de manter o equilíbrio de fases dentro do extrator, numa segunda tentativa que seguiu o mesmo procedimento do anterior, a bomba foi ligada novamente durante a liberação do extrato para o separador (uma vez concluído o tempo de residência estipulado), para garantir que a pressão dentro do extrator fosse mantida constante durante o processo flash, garantindo uma maior eficiência da separação. De fato, o resultado obtido com esta abordagem foi melhor que o anterior e no separador foi retido um volume de, aproximadamente, 12 mililitros de um óleo de coloração clara.

A coloração clara do óleo obtido neste experimento demonstra que de fato houve a separação dos asfaltenos, uma vez que eles são os responsáveis pela coloração escura do petróleo.

Dois resultados importantes foram observados nestes testes. O primeiro foi a obtenção da pressão desejada na unidade de extração e a verificação de que esta foi mantida durante toda a corrida. Outro resultado importante foi a separação do óleo desasfaltado e do solvente no vaso separador, no qual foi possível obter pequenas quantidades de óleo; porém, a quantidade obtida foi insuficiente para realizar as etapas de caracterização. Embora não tenha sido possível obter a caracterização do DAO resultante, e o volume obtido tenha sido muito inferior ao esperado, tendo em vista o volume de resíduo alimentado ao extrator, este resultado é de extrema importância visto que esta última etapa (separação do solvente e do DAO) não havia sido alcançada em testes anteriores. Contudo, melhorias devem ser feitas nesta etapa a fim de otimizar a separação flash. Estas melhorias devem visar o ajuste da temperatura, pressão, tempo de residência, e a abertura da válvula micrométrica na saída do extrator à entrada do vaso ciclone, a fim de obter um melhor rendimento na operação flash.

Considerando a complexidade da matéria prima utilizada e a quantidade de modificações que tiveram que ser feitas no projeto inicial da planta piloto, de forma a torná-la adequada para o escopo do projeto, compreende-se que a obtenção de um óleo desasfaltado ao final de uma série de etapas do processo é um resultado muito positivo, no sentido de que indica que o desenvolvimento da planta piloto foi bem

sucedido. Adicionalmente, é importante mencionar que, o projeto final obtido para a planta piloto, após as modificações resultantes dos testes realizados, difere consistentemente do projeto inicial, não apenas em termos de que foi necessário substituir o sistema de bombeamento por outro com um princípio de funcionamento diferente, mas também no sentido de que todas as tubulações prévias ao vaso extrator foram modificadas e o desenho da planta foi simplificado. O projeto final da planta mostra que, os processos de instalação e comissionamento da planta piloto demandaram um trabalho intenso e por esse fato, este período de adequação da planta foi muito extenso.

Capítulo 7 Estudo da Agregação dos Asfaltenos Usando DLS e CARS.

O estudo da agregação dos asfaltenos não é um assunto trivial, uma vez que constitui um sistema extremamente complexo. Os asfaltenos estão suspensos na solução de petróleo, formando um sistema coloidal. Estas moléculas são mantidas em solução graças à interação com as resinas presentes no meio, formando estruturas similares às micelas. Contudo, diferentemente do que é observado em sistemas com micelas formadas com surfactantes, as estruturas tipo micelas apresentadas pelos asfaltenos, são resultantes de diversas interações (Herzog et al., Ravey et al., Anisimov et al.(2001)). Partículas que apresentam tamanho reduzido, em torno de 4,5 nm, estão presentes, em solução, na forma molecular (como monômeros dissociados) ou são formados por um conjunto de moléculas ligadas por fortes forças intermoleculares, enquanto que as partículas maiores são formadas pelas partículas menores, ligadas por forças mais fracas.

Para simplificar o sistema em estudo, limitando o número de componentes presentes, uma prática comum em trabalhos que abordam este tema é a utilização de asfaltenos puros (precipitados do petróleo cru), dissolvidos em tolueno e heptano. Foram realizados experimentos utilizando, em um primeiro momento, somente asfaltenos dissolvidos em solventes orgânicos e, posteriormente, experimentos com petróleo cru, como será descrito a seguir.

A fim de complementar as informações obtidas com os experimentos utilizando DLS, foram obtidas imagens utilizando microscopia CARS, que possibilitaram a avaliação, de forma visual, do fenômeno de agregação.

7.1 Resultados das Medidas de Viscosidade

A seguir são apresentados os resultados das medidas obtidas nesta etapa. Como será observado nas tabelas apresentadas, os experimentos com o

viscosímetro resultam em medidas de tempo de escoamento de um volume conhecido, por um capilar de diâmetro conhecido. As medidas de tempo foram multiplicadas pela constante específica do viscosímetro, para a obtenção de valor de viscosidade cinemática. O viscosímetro Cannon – Manning #50, apresenta uma constante de 0,004 cSt/s (mm^2/s^2), que ao ser multiplicada pelo tempo de escoamento resulta na viscosidade cinemática da solução, em cSt.

A seguir são apresentadas as tabelas com os tempos de escoamento medidos para cada razão tolueno/heptano, nas diferentes concentrações de asfaltenos, para todas as temperaturas avaliadas.

- Temperatura de 25°C

Tabela 7.1: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **Sem Asfaltenos**.

Sem Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	157,0	151,0	148,0
Corrida 2 (Tempo (s))	155,0	151,0	148,0
Corrida 3 (Tempo (s))	155,0	150,0	148,0
Média (Tempo (s))	155.6	150.6	148.0
Viscosidade (cSt)	0.623	0.603	0.592

Tabela 7.2: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções com concentração de asfaltenos de **0,5 g/L**

0,5 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	153,0	152,0	150,0
Corrida 2 (Tempo (s))	153,0	151,0	150,0
Corrida 3 (Tempo (s))	154,0	152,0	152,0
Corrida 4 (Tempo (s))	155,0	153,0	152,0
Corrida 5 (Tempo (s))	157,0	154,0	152,0
Corrida 6 (Tempo (s))	158,0	154,0	151,0
Média (Tempo (s))	155,0	152.6	151.2
Viscosidade (cSt)	0.620	0.611	0.605

Tabela 7.3: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções com concentração de asfaltenos de **1,0 g/L**

1,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	153,0	152,0	150,0
Corrida 2 (Tempo (s))	153,0	151,0	150,0
Corrida 3 (Tempo (s))	154,0	152,0	152,0
Corrida 4 (Tempo (s))	155,0	153,0	152,0
Corrida 5 (Tempo (s))	157,0	154,0	152,0
Corrida 6 (Tempo (s))	158,0	154,0	151,0
Média (Tempo (s))	155,0	152,7	151,2
Viscosidade (cSt)	0.620	0.611	0.605

Tabela 7.4: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções com concentração de asfaltenos de **5,0 g/L**

5,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	155,0	152,0	151,0
Corrida 2 (Tempo (s))	155,0	154,0	153,0
Corrida 3 (Tempo (s))	156,0	154,0	150,0
Corrida 4 (Tempo (s))	156,0	155,0	151,0
Corrida 5 (Tempo (s))	156,0	153,0	151,0
Corrida 6 (Tempo (s))	156,0	155,0	153,0
Média (Tempo (s))	155,7	153,8	151,5
Viscosidade (cSt)	0.623	0.615	0.606

- Temperatura de 30°C

Tabela 7.5: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **Sem Asfaltenos.**

Sem Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	147,0	143,0	142,0
Corrida 2 (Tempo (s))	147,0	144,0	142,0
Corrida 3 (Tempo (s))	146,0	144,0	142,0
Média (Tempo (s))	146,6	143,6	142,0
Viscosidade (cSt)	0.587	0.575	0.568

Tabela 7.6: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 0,5 g/L de asfaltenos.**

0,5 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	146,0	144,0	141,0
Corrida 2 (Tempo (s))	145,0	144,0	141,0
Corrida 3 (Tempo (s))	150,0	144,0	142,0
Corrida 4 (Tempo (s))	149,0	144,0	142,0
Corrida 5 (Tempo (s))			
Média (Tempo (s))	147.5	144	141.5
Viscosidade (cSt)	0.590	0.576	0.566

Tabela 7.7: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 1,0 g/L de asfaltenos.**

1,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	147,0	144,0	143,0
Corrida 2 (Tempo (s))	147,0	145,0	144,0
Corrida 3 (Tempo (s))	146,0	145,0	143,0
Corrida 4 (Tempo (s))	147,0	145,0	144,0
Média (Tempo (s))	146.7	144.7	143.5
Viscosidade (cSt)	0.587	0.579	0.574

Tabela 7.8: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 5,0 g/L de asfaltenos.**

5,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	149,0	147,0	145,0
Corrida 2 (Tempo (s))	149,0	148,0	145,0
Corrida 3 (Tempo (s))	149,0	148,0	145,0
Corrida 4 (Tempo (s))	150,0	149,0	146,0
Média (Tempo (s))	149.2	148,0	145,0
Viscosidade (cSt)	0.597	0.592	0.580

- Temperatura de 40°C

Tabela 7.9: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **Sem Asfaltenos.**

Sem Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	132.0	132.0	131.0
Corrida 2 (Tempo (s))	133.0	132.0	130.0
Corrida 3 (Tempo (s))	132.0	131.0	130.0
Média (Tempo (s))	132.3	131.6	130.3
Viscosidade (cSt)	0.529	0.527	0.521

Tabela 7.10: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 0,5 g/L de asfaltenos.**

0,5 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	135,0	136,0	133,0
Corrida 2 (Tempo (s))	134,0	134,0	133,0
Corrida 3 (Tempo (s))	133,0	134,0	130,0
Corrida 4 (Tempo (s))	134,0	135,0	130,0
Média (Tempo (s))	134,0	134,7	131,5
Viscosidade (cSt)	0.536	0.539	0.526

Tabela 7.11: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 1,0 g/L de asfaltenos.**

1,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	132,0	131,0	129,0
Corrida 2 (Tempo (s))	133,0	131,0	130,0
Corrida 3 (Tempo (s))	132,0	132,0	130,0
Corrida 4 (Tempo (s))	133,0	132,0	129,0
Média (Tempo (s))	132,5	131,5	129,5
Viscosidade (cSt)	0.530	0.526	0.518

Tabela 7.12: Tempos de escoamento e viscosidade resultante para as soluções **preparadas com 5,0 g/L de asfaltenos.**

5,0 g/L de Asfaltenos	Razão Tolueno/Heptano 80/20	Razão Tolueno/Heptano 75/25	Razão Tolueno/Heptano 70/30
Corrida 1 (Tempo (s))	144.0	152.0	147.0
Corrida 2 (Tempo (s))	149.0	154.0	145.0
Corrida 3 (Tempo (s))	151.0	153.0	145.0
Corrida 4 (Tempo (s))	152.0	151.0	143.0
Média (Tempo (s))	149.0	152.5	145.0
Viscosidade (cSt)	0.596	0,610	0,580

Os tempos medidos nos experimentos de viscosidade apresentam uma pequena variação entre uma medida e outra, devido ao fato de que o sistema usando o viscosímetro tem etapas subjetivas, o início e término da medição do tempo dependem da velocidade de resposta da pessoa realizando o experimento, uma vez que esta deve iniciar e parar o cronometro em um instante determinado.

Observando os resultados obtidos para as viscosidades das misturas, é possível constatar que a agregação dos asfaltenos não afeta a viscosidade do meio. Neste ponto é interessante reiterar que as medidas de tempo foram feitas em diferentes intervalos de tempo após o início do experimento e que a última medida apresentada foi feita após 2 horas da primeira corrida. A seguir são aprestados gráficos que sumarizam os resultados apresentados até o momento.

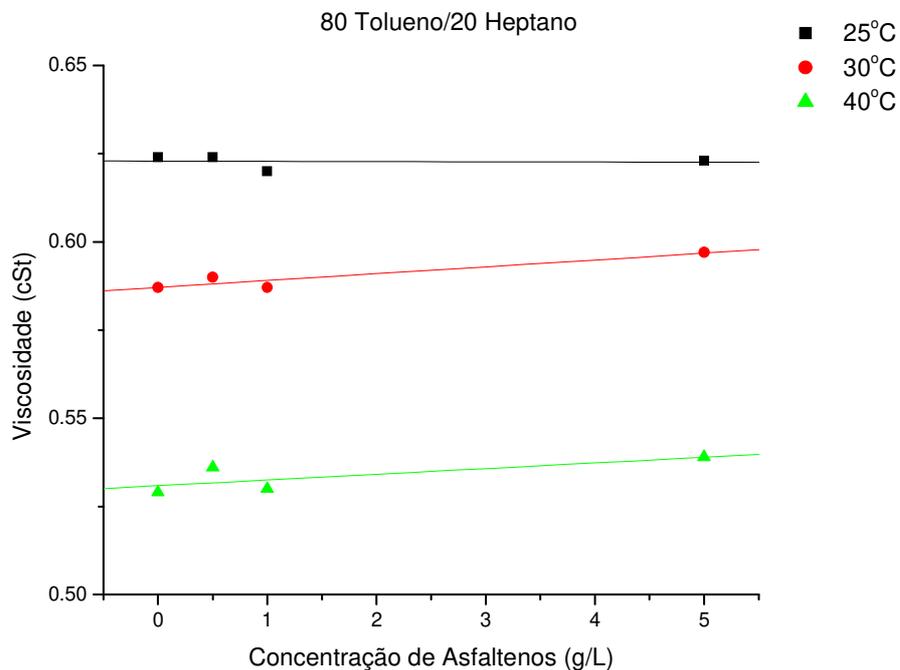


Figura 7.1: Gráfico de Viscosidade por concentração de asfaltenos para as três temperaturas estudadas, na razão toluene/ heptano de 80/20.

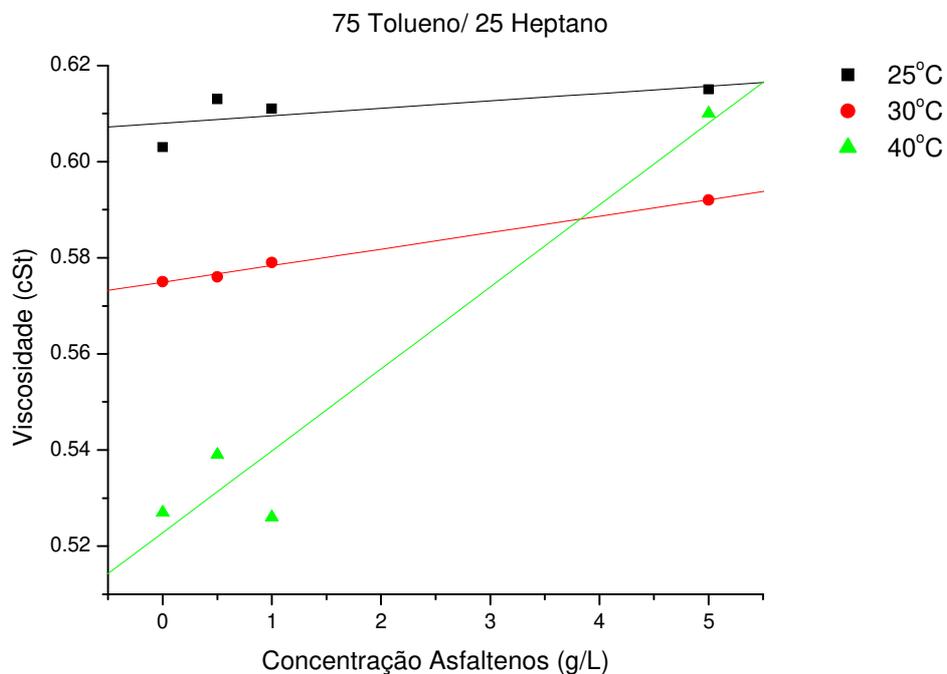


Figura 7.2: Gráfico de Viscosidade por concentração de asfaltenos para as três temperaturas estudadas, na razão tolueno/ heptano de 75/25.

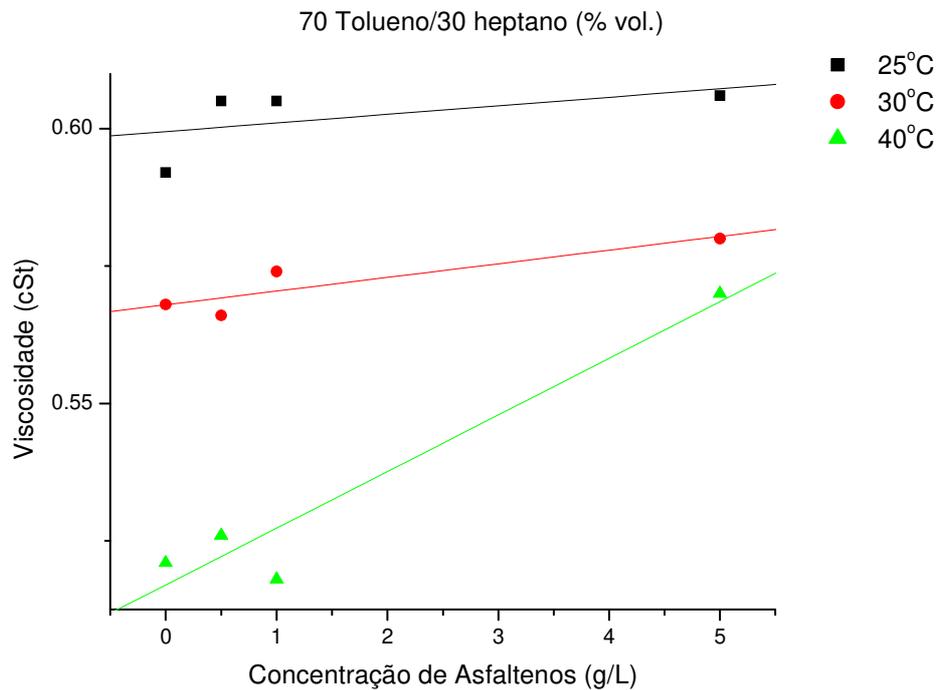


Figura 7.3: Gráfico de Viscosidade por concentração de asfaltenos para as três temperaturas estudadas, na razão tolueno/ heptano de 75/25.

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 7.1 a 7.3, é possível observar um efeito da temperatura para todas as proporções tolueno/heptano. A partir da análise dos resultados, é possível verificar que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Este fenômeno está associado ao fato de que, com um incremento na temperatura, espera-se aumentar a solubilidade dos asfaltenos no meio, reduzindo a viscosidade da solução.

No que diz respeito ao efeito da concentração de asfaltenos, é possível verificar que o aumento na concentração de asfaltenos resulta em um aumento na viscosidade do sistema. Contudo, observa-se certa oscilação nas viscosidades obtidas, isto pode ser atribuído ao fato de que, como foi mencionado anteriormente, há um erro no experimento que está associado à medição do tempo no experimento. Outro fator que pode ter influenciado a variação nos valores obtidos é o controle da temperatura. O sistema utilizado para manter constante a temperatura ao longo do experimento apresentava variações, que em certas situações chegavam a 3°C.

Entretanto, a viscosidade apresenta uma tendência crescente, na medida em que aumenta a concentração de asfaltenos no meio.

Outro fator que influencia a viscosidade é a proporção entre tolueno e heptano. Em porcentagens baixas de heptano, o aumento na concentração de asfaltenos tem um impacto reduzido na viscosidade, sendo que esta permanece praticamente constante. Na medida em que a porcentagem de heptano aumenta, observa-se uma influência maior da concentração de asfaltenos na viscosidade da solução. Isto se deve ao fato de que, com o aumento da concentração de heptano, a solubilidade dos asfaltenos diminui, permanecendo suspensos em solução e formando agregados, tendo, portanto um efeito mais pronunciado na variação da viscosidade.

7.2 Resultados dos experimentos de DLS para asfaltenos em solventes orgânicos

Uma vez obtidas as medidas de viscosidade para o sistema asfaltenos em solventes orgânicos, nas diferentes condições a serem analisadas, foi possível iniciar as medidas de variação de tamanho médio das partículas com o tempo, usando o sistema de espalhamento de luz.

Como foi mencionado anteriormente, os experimentos de DLS consistiram na preparação das amostras frescas e na obtenção dos dados imediatamente após a adição o heptano à solução.

Para a preparação do equipamento para os testes, foi criado um procedimento padrão (SOP, do inglês: standard operating procedure) no software Malvern Nano®, ligado ao equipamento de DLS, no qual foram definidos o número de medidas e o intervalo entre uma medida e outra. Cada conjunto de medidas retorna um resultado relativo à média de distribuição de tamanho das partículas. O procedimento de medidas definido para estes experimentos consistia em 60 medidas com duração de 60 segundos e um intervalo de 60 segundos entre elas. Ao final, obtiveram-se tabelas com 60 valores de médias de tamanho de partículas, sendo que o primeiro valor representava a média do tamanho das partículas no

início (imediatamente após a adição de heptano) e o último valor representava a média do tamanho das partículas após duas horas da adição de heptano.

Além do procedimento experimental, também foi necessário colocar como dado de entrada no software Malvern Nano®, usado para tratar os dados de DLS, o valor de viscosidade do solvente e a temperatura do experimento. Como o equipamento apresenta controle de temperatura para a amostra, o experimento era conduzido na temperatura de *set point* definida.

Uma vez definidos os parâmetros do software a amostra a ser analisada era preparada. A preparação da amostra para os experimentos de DLS seguiram o mesmo procedimento de preparação das amostras feitas para as medidas de viscosidade. Primeiramente a massa de asfaltenos era pesada; em seguida media-se o volume de tolueno necessário e este era misturado em um frasco com os asfaltenos. A mistura era sonicada por 1 minuto e agitada por 1 minuto. Uma vez que a mistura estivesse homogênea, retirava-se uma alíquota que era colocada em uma cubeta de vidro. Neste ponto, todo o sistema era preparado de forma a que fosse necessário somente apertar o botão de início, para que fossem iniciadas as medidas. Uma vez preparado o sistema, o volume necessário de heptano era medido com uma pipeta e o heptano era adicionado à cubeta contendo os asfaltenos e o tolueno. Imediatamente após a adição de heptano, a cubeta era agitada por 10 segundos e esta era inserida no local de medição do equipamento. A tampa era fechada e o botão de início era acionado.

Com este procedimento, pode-se dizer que as medidas eram iniciadas imediatamente após a adição de heptano ao sistema, uma vez que menos de 2 minutos se passavam do momento da adição de heptano ao início da aquisição de dados (considerando o intervalo de 1 minuto necessário para estabilizar a temperatura da amostra, após colocar a cubeta no equipamento). A Figura 7.4 apresenta uma foto que ilustra a aparência das soluções de asfalto em tolueno.

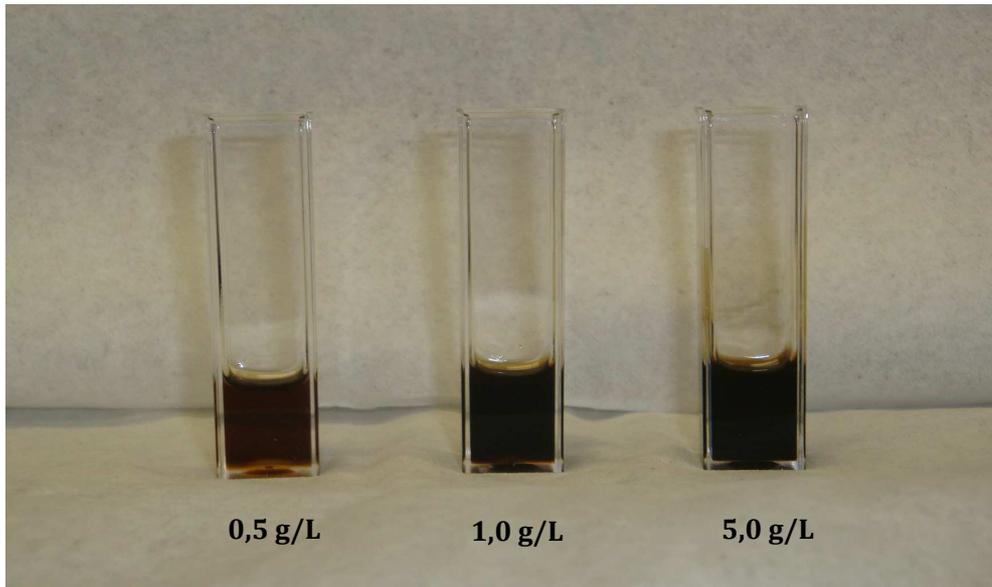


Figura 7.4: Comparação entre a coloração de amostras com as três concentrações estudadas (0,5 g/L, 1,0 g/L e 5,0 g/L).

Durante os experimentos de DLS, o correlador existente no equipamento compara constantemente o grau de similaridade entre dois sinais subseqüentes, em intervalos de tempo muito curtos. O instante de tempo no qual a correlação entre dois sinais começa a decair é usado para calcular o tamanho médio das partículas da amostra. A Figura 7.5 apresenta um dos correlogramas obtidos para uma das amostras analisadas.

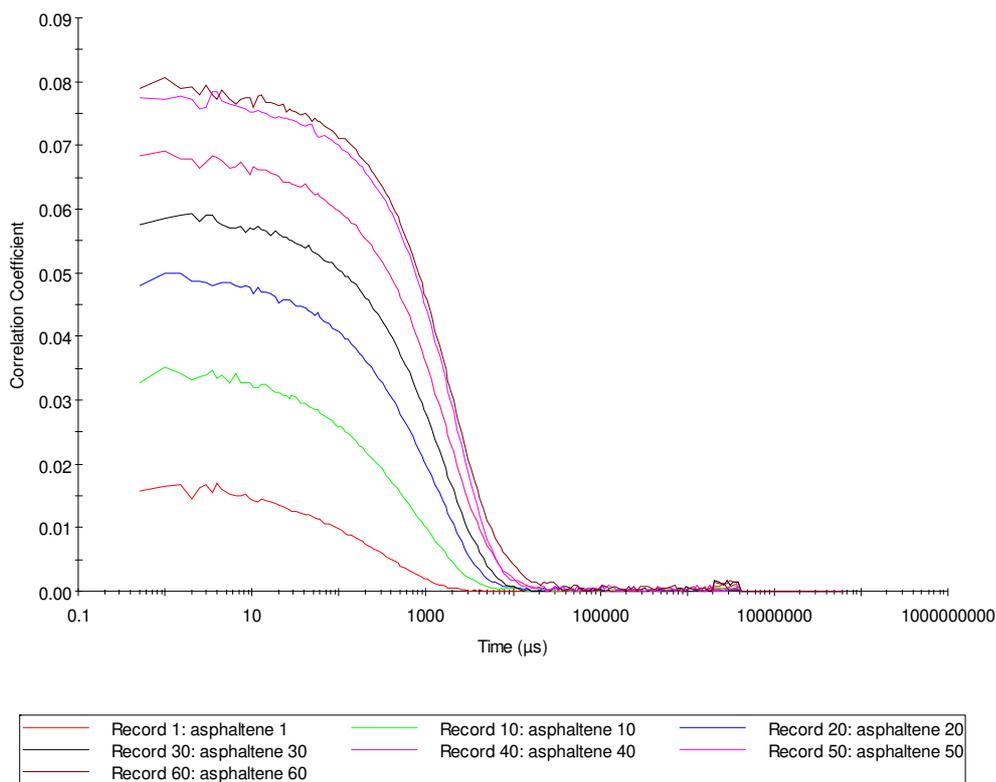


Figura 7.5: Exemplo de correlograma obtido para a amostra de 0,5 g/L a 25°C, 70 tolueno/ 30 heptano (% em volume).

Na Figura 7.5, observam-se diversas curvas que representam diferentes medidas no tempo, para uma mesma amostra. Quanto mais vertical a curva, mais monodispersa é a amostra e quanto menor a inclinação da linha de correlação, mais polidispersa é a amostra.

A informação sobre o tamanho médio das partículas na amostra pode ser obtida a partir da função de correlação através de um ajuste exponencial simples à função de correlação, para obter o diâmetro médio das partículas e uma estimativa para o índice de polidispersidade.

Como é possível observar na Figura 7.5, em um momento inicial a amostra apresenta uma grande polidispersidade e um tempo de correlação baixo, o que indica que as partículas se movimentam rapidamente. Este é um indicativo de que as partículas são pequenas, uma vez que quanto menor o tamanho das partículas, mais rápido estas irão difundir pelo meio.

A Figura 7.5 é apresentada como um exemplo do tipo de resposta que se obtém dos cálculos feitos pelo software acoplado ao DLS. Contudo, é importante ressaltar que a técnica de DLS foi primeiramente desenvolvida para soluções translúcidas e não apresenta diversas dificuldades quando aplicada em soluções opacas. Um dos problemas mais fundamentais que surgem é a intensidade do sinal recebido pelo detector. Como é possível ver na Figura 7.5, o sinal da função de correlação é muito fraco (entre 0,01 e 0,08), o que pode comprometer os cálculos de tamanho de partícula.

Outros problemas que podem ocorrer nas respostas obtidas por DLS estão relacionadas com o tipo de amostra. A Figura 7.6 ilustra o tipo de função de correlação que é obtida e os diferentes problemas associados.

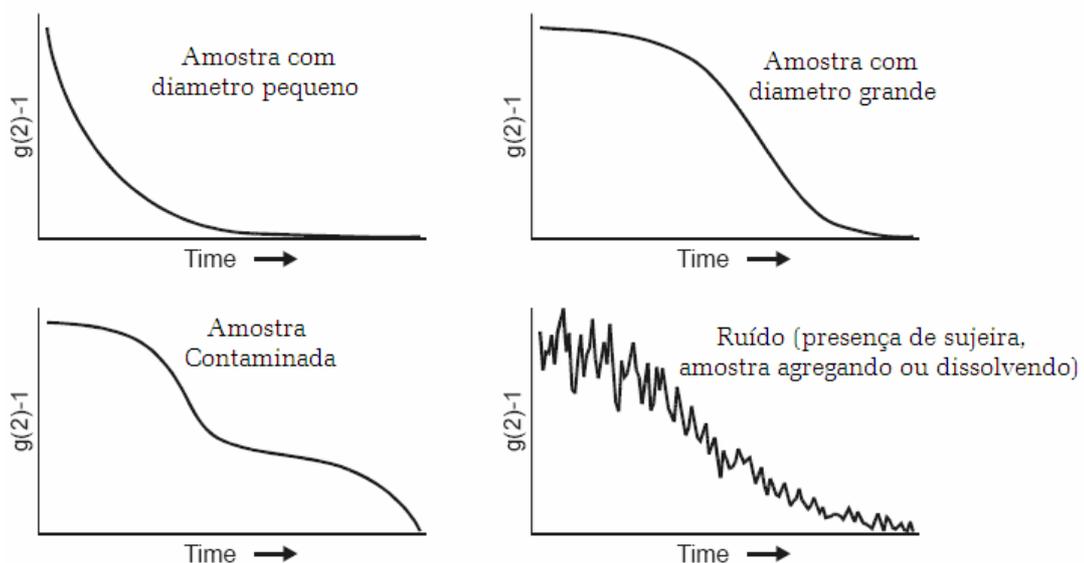


Figura 7.6: Exemplos de amostras inadequadas e o tipo de função de correlação obtida

Dentre os exemplos apresentados na Figura 7.6, o mais frequente encontrado nos ensaios realizados com asfaltenos foi a função de correlação com ruído. Devido ao fato de que as amostras apresentavam inerentemente partículas suspensas, que estavam em processo de agregação e deposição, muitas vezes o resultado do ensaio não era satisfatório e necessitava ser refeito. Todos os experimentos foram repetidos entre duas e três vezes. A forma encontrada para

tentar solucionar a questão do ruído na função de correlação, foi modificar o procedimento, de forma a prolongar o processo de agitação e sonicação da amostra. Além disso, a amostra de asfalto em pó apresentava partículas de diferentes tamanhos, que variavam entre pequenas pedras de meio centímetro de diâmetro a um pó fino que ficava no fundo do frasco. Em vista disso, para tentar reduzir os problemas com a amostra, esta era preparada com as partículas finas de asfaltos, o que facilitava sua solubilização em tolueno. A Figura 7.7 a seguir apresenta um exemplo de correlação obtida, que resultou em uma resposta com ruído.

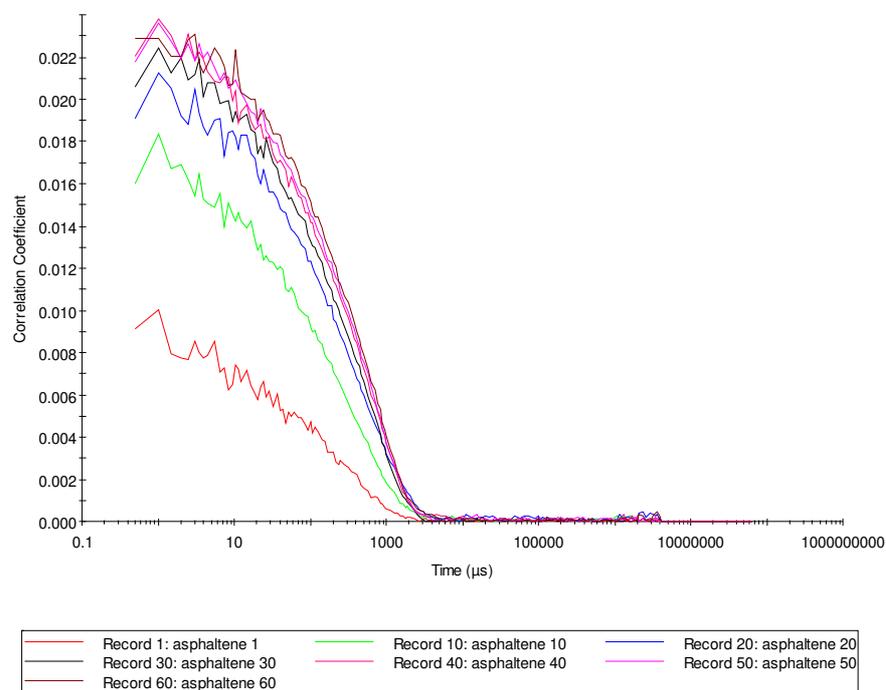


Figura 7.7: Exemplo de função de correlação com ruído. Amostra; 1g/L, 40°C, 75 tolueno/25 heptano (% vol.).

No anexo II desta dissertação, são apresentadas todas as funções de correlação obtidas dos resultados analisados a seguir.

Além das funções de correlação, o software Malvern Nano® fornece uma tabela com o valor de diâmetro médio das partículas, calculado a partir da função de correlação, para cada medida realizada durante o experimento. A partir desses dados, foi possível construir gráficos de diâmetro médio das partículas pelo

tempo e analisar de que forma a taxa de crescimento dos agregados é afetada com as diferentes condições experimentais.

▪ Efeito da concentração de Heptano

A seguir são apresentados os gráficos de variação de tamanho médio de partículas com o tempo, sendo que os dados experimentais são apresentados de forma a evidenciar o efeito da concentração de heptano no solvente na taxa de agregação dos asfaltenos.

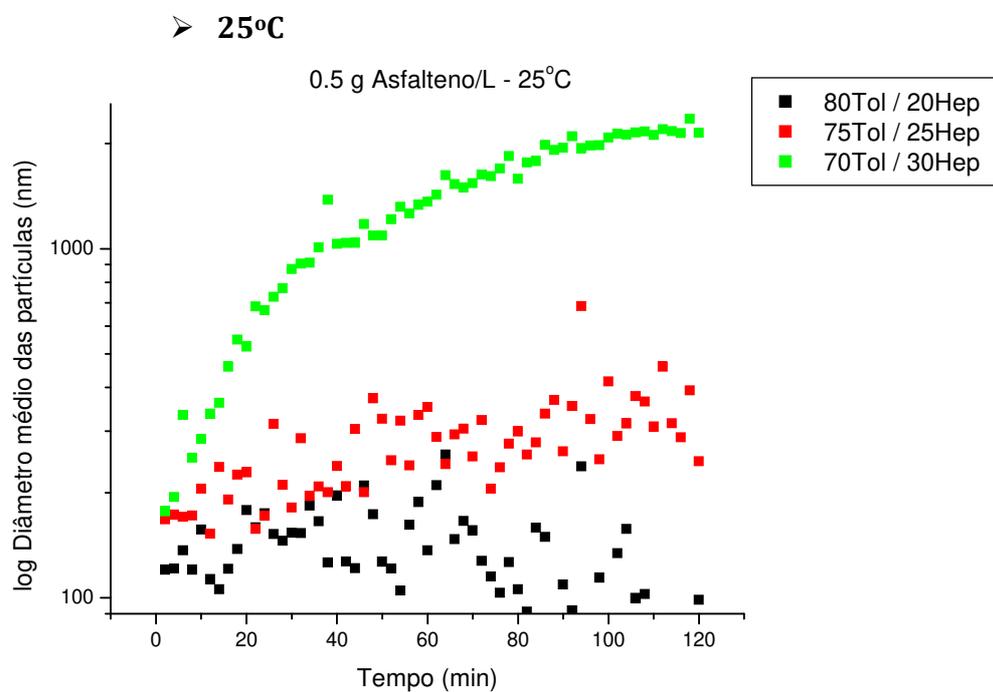


Figura 7.8: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 0,5 g/L, 25°C e todas as proporções tolueno/heptano.

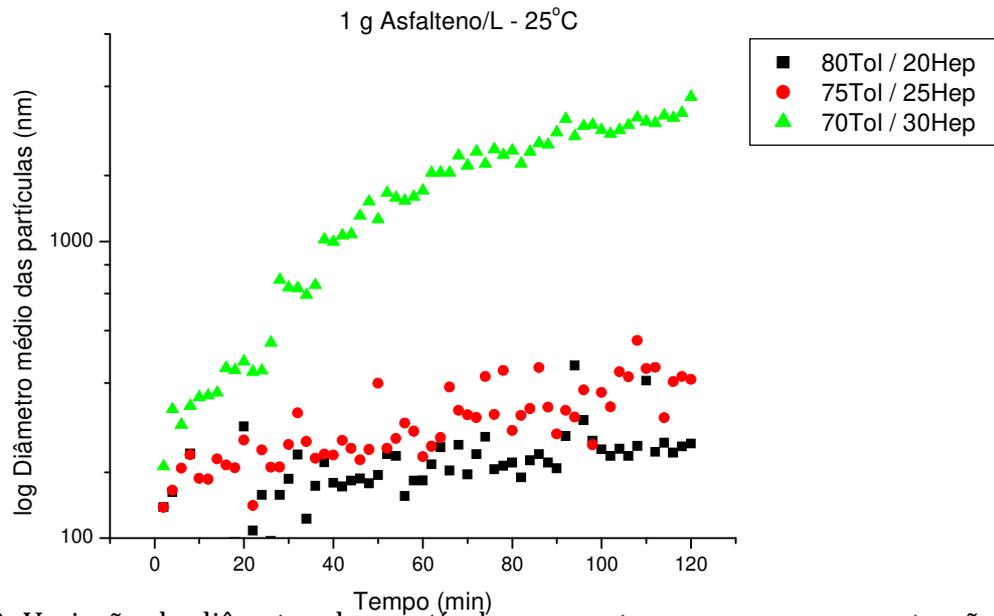


Figura 7.9: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 1,0 g/L, 25°C e todas as proporções tolueno/heptano.

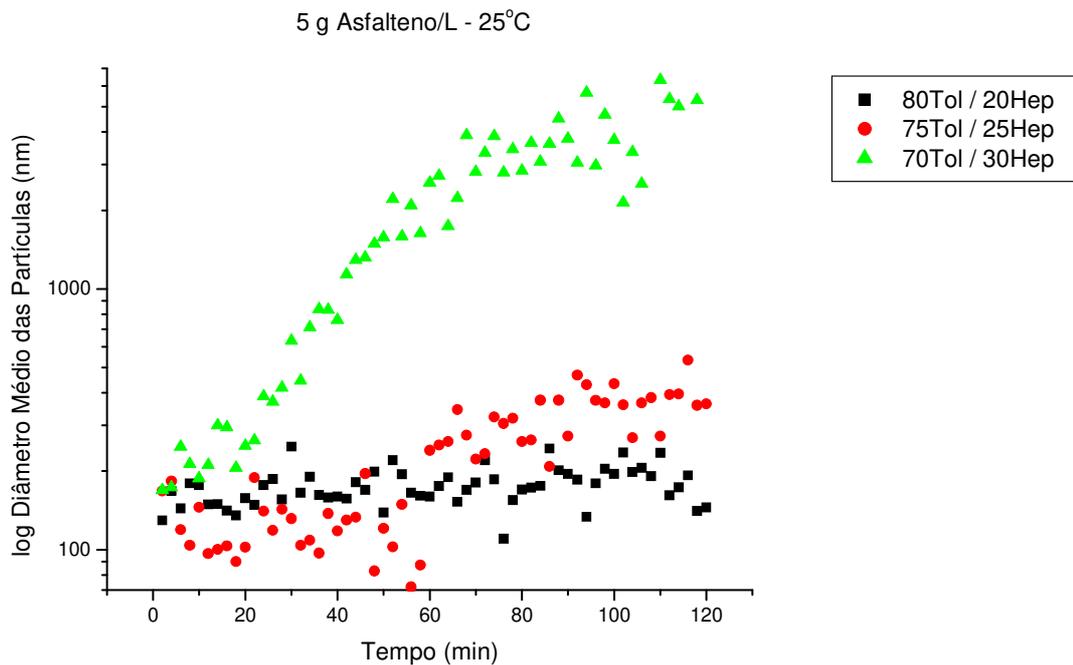


Figura 7.10: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 5,0 g/L, 25°C e todas as proporções tolueno/heptano.

As Figuras 7.8 a 7.10 apresentam os resultados obtidos para os experimentos realizados a 25°C, nas três diferentes concentrações de asfalto. Os gráficos apresentam a variação do tamanho das partículas com o tempo, sendo que cada curva representa uma porcentagem de heptano no solvente. Da forma como foram plotados os dados, fica mais evidente o efeito da variação de heptano na taxa de crescimento das partículas.

Para todas as concentrações de asfalto foi observada a mesma tendência de agregação. Em concentrações baixas de heptano, a agregação não é muito pronunciada e, com isso, a taxa de crescimento das partículas é baixa. Este comportamento é observado nas concentrações de 20 % em volume e 25 % em volume de heptano. Contudo, quando se atinge a concentração limite de heptano que, como foi mencionado anteriormente, foi definida experimentalmente como sendo em torno de 30%, a taxa de agregação é maior e o tamanho final das partículas ao final de duas horas é, ao menos, uma ordem de grandeza maior.

Dentro dessa análise, vê-se que, a concentração de asfalto (cuja influência também será analisada nos próximos itens) não tem grande influência na taxa de agregação para baixas concentrações de heptano, porém, ao ser atingida a concentração limite de heptano para induzir a agregação das partículas de asfalto, a taxa de crescimento das partículas apresenta uma relação com a concentração de asfaltos na amostra.

Como será apresentado a seguir, o comportamento do sistema se estende para todas as temperaturas estudadas. Desta forma, tem-se que a porcentagem de heptano em solução é uma variável fundamental para estabelecer a dinâmica de agregação dos asfaltos.

➤ 30°C

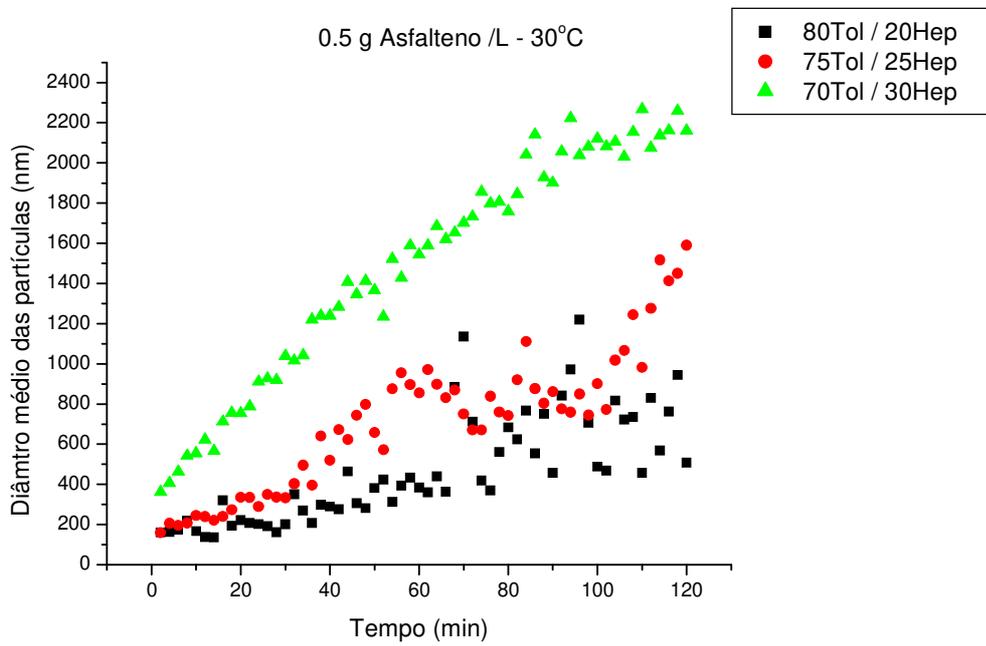


Figura 7.11: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 0,5 g/L, 30°C e todas as proporções tolueno/heptano.

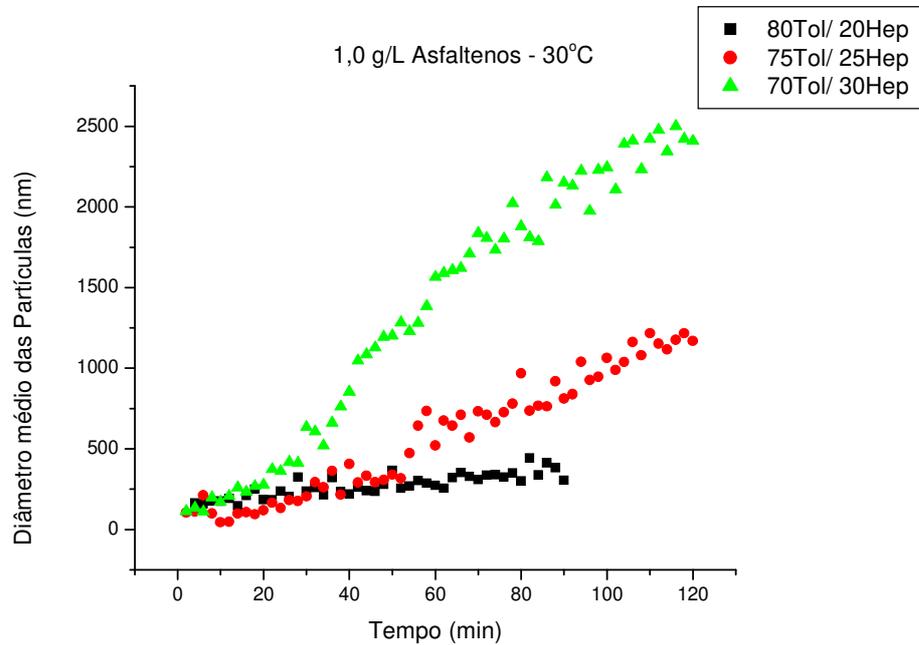


Figura 7.12: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 1,0 g/L, 30°C e todas as proporções tolueno/heptano.

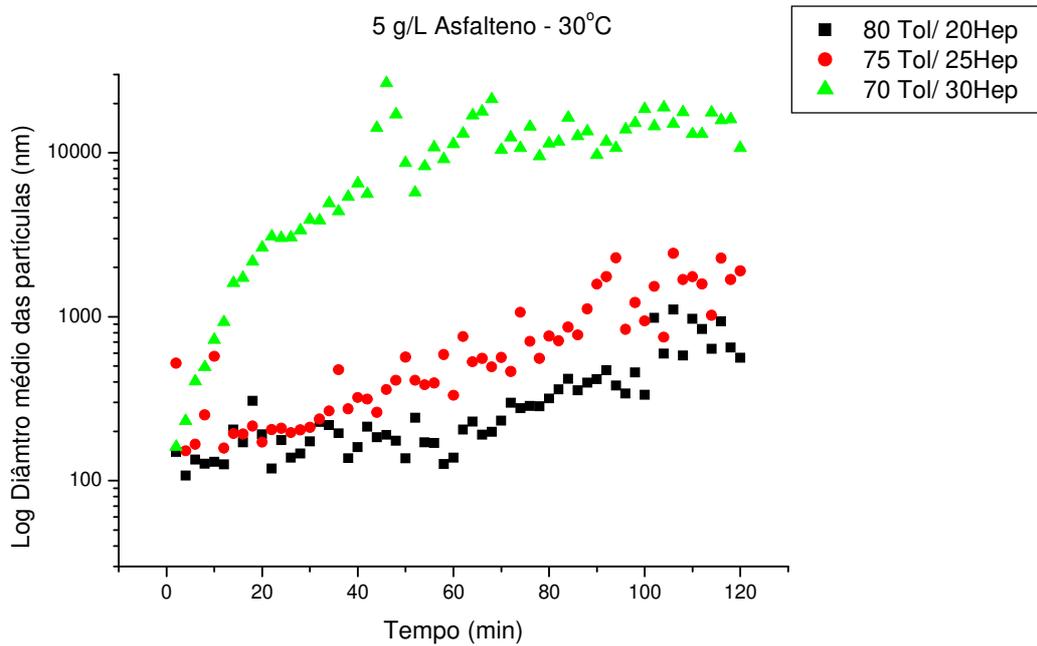


Figura 7.13: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 5,0 g/L, 30°C e todas as proporções tolueno/heptano.

➤ 40°C

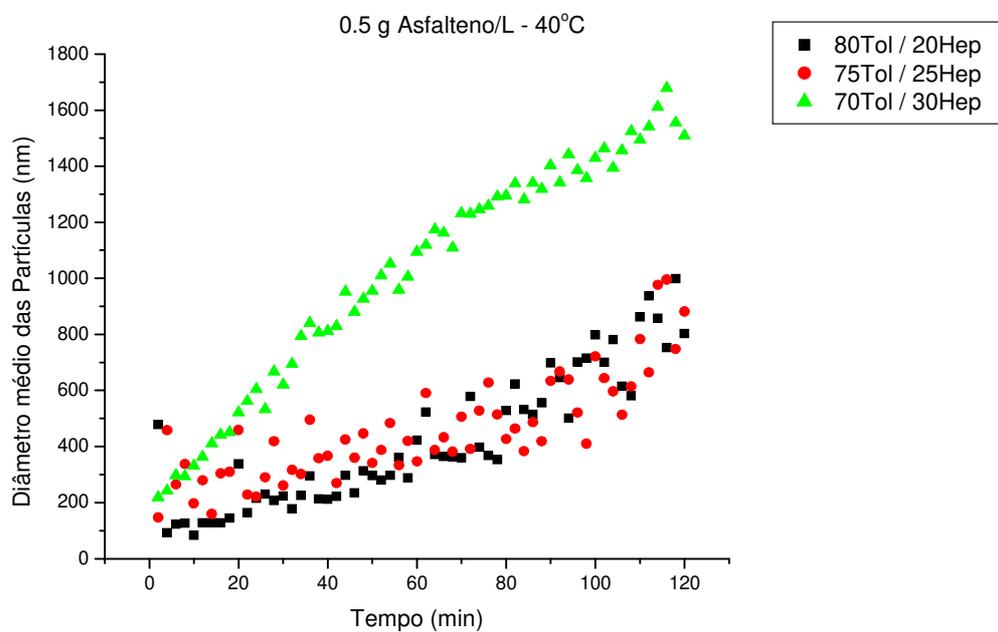


Figura 7.14: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 0,5 g/L, 40°C e todas as proporções tolueno/heptano.

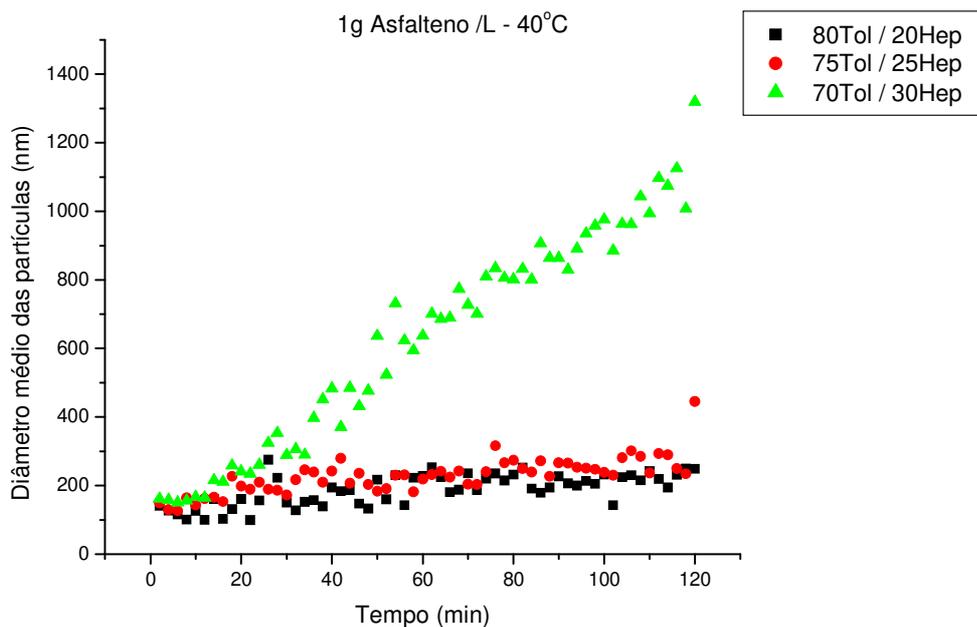


Figura 7.15: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 1,0 g/L, 40°C e todas as proporções tolueno/heptano.

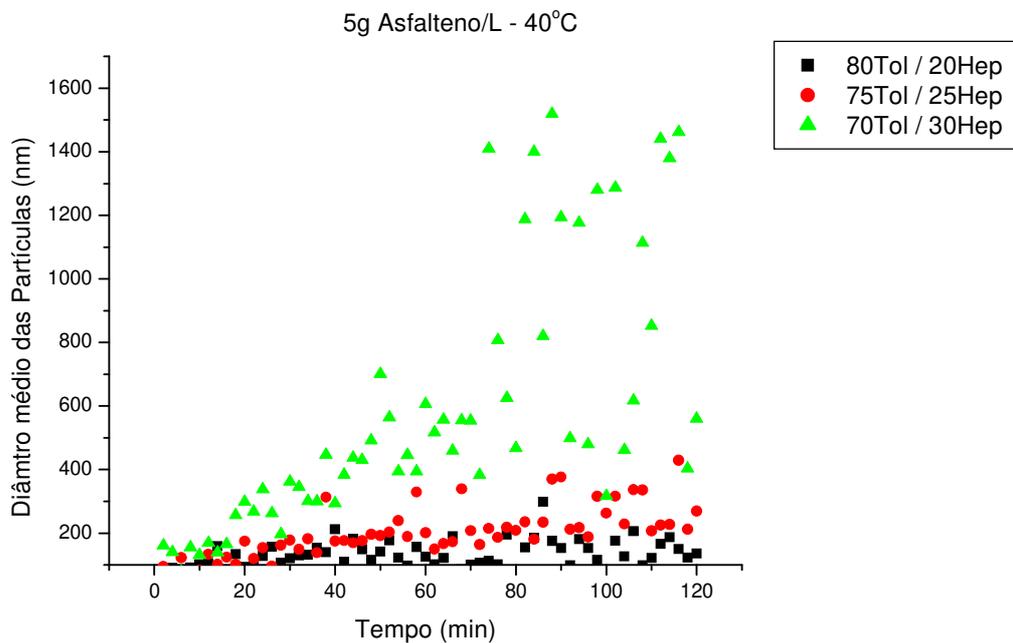


Figura 7.16: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para a concentração de 5,0 g/L, 40°C e todas as proporções tolueno/heptano.

Os gráficos apresentados para as temperaturas de 30°C e 40 °C (Figuras de 7.11 a 7.16) apresentam de maneira geral o comportamento descrito para a temperatura de 25°C. É importante reiterar que não se está comparando o tamanho final das partículas, uma vez que pode ser que se o tempo tender ao infinito, que o tamanho final das partículas seja o mesmo para todas as proporções de heptano, contudo o importante é analisar a taxa de crescimento, que é muito maior para a situação na qual se tem uma porcentagem de heptano em volume em torno de 30%.

A curva obtida para o experimento de 5g/L à 40°C, com concentração de 70% tolueno e 30% heptano (curva verde na Figura 7.16) apresenta pontos muito dispersos, não seguindo uma tendência uniforme, como a observada nas demais curvas. Este fato está associado com a natureza das medições. Apesar das modificações feitas no esquema da geometria óptica do sistema de DLS, a fim de evitar problemas encontrados em amostras opacas, as condições deste experimento em particular não foram favoráveis para a obtenção de dados com pouco ruído. Este experimento foi repetido quatro vezes e todos os resultados apresentaram grande dispersão. A variação no valor dos resultados deste esquema de experimento foi atribuída ao fato de que, à altas temperaturas a solubilização dos asfaltenos na mistura de solventes é maior e a solução é mais opaca, dificultando mais a obtenção de um sinal limpo no detector. Contudo, apesar da dispersão dos dados, observa-se uma tendência de crescimento maior para este caso, do que a observada para os casos com 25% e 20 % de heptano.

- **Efeito da concentração de Asfalto**

Assim como foi feito para avaliar o efeito da porcentagem de heptano no solvente na taxa de agregação dos asfaltenos, o mesmo é feito a seguir para avaliar a influência da concentração dos asfaltenos na velocidade de agregação das partículas, para as diferentes condições avaliadas. É importante ressaltar que, os gráficos apresentados a seguir correspondem aos mesmos dados apresentados anteriormente para avaliar a influência da concentração de heptano, porém

dispostos de forma a facilitar a avaliação da influência da concentração de asfaltenos no sistema, possibilitando a visualização imediata dos fenômenos comentados.

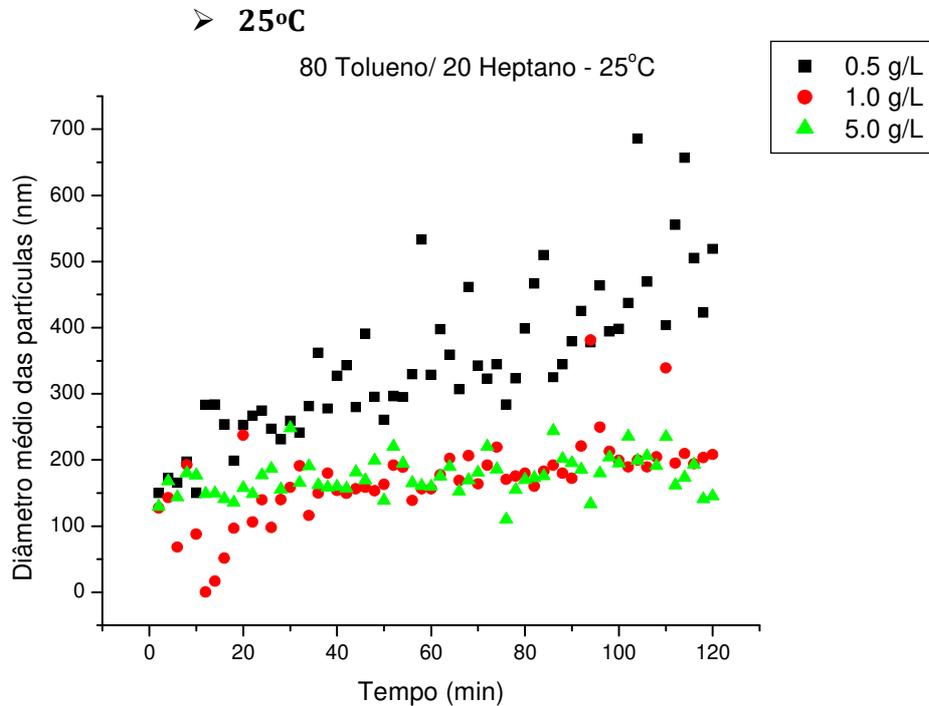


Figura 7.17: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% em volume de heptano em solução, 25°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

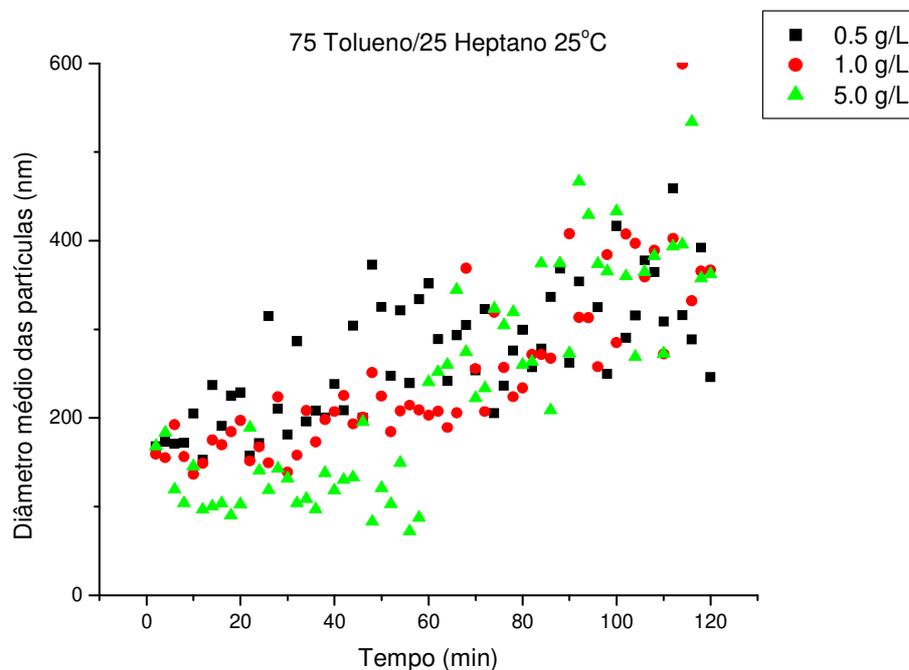


Figura 7.18: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% em volume de heptano em solução, 25°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

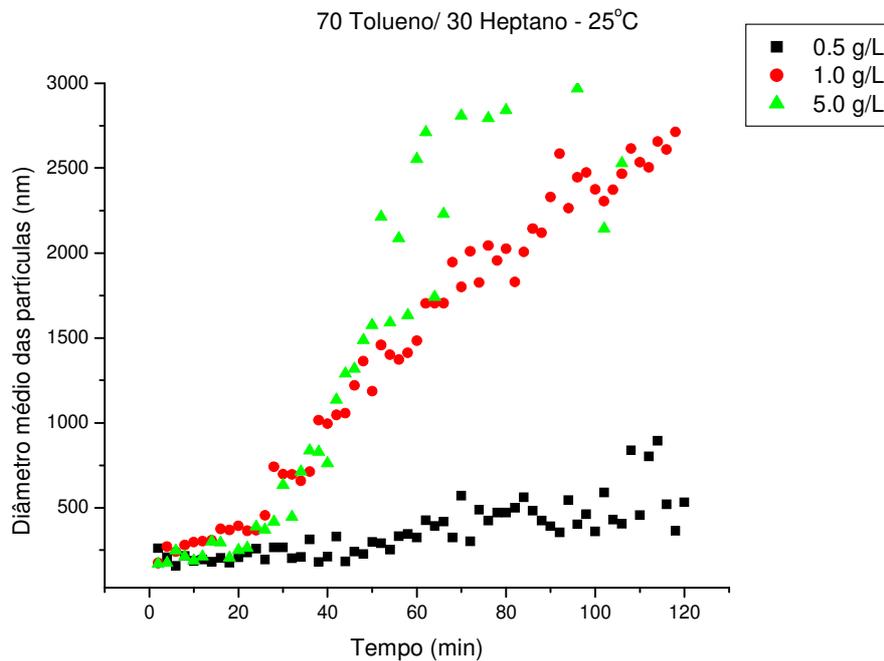


Figura 7.19: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 30% em volume de heptano em solução, 25°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

A partir da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 7.17 a 7.19, fica reforçada a conclusão do item anterior, de que apenas a partir da concentração limite de heptano (em torno de 30% em volume) é que se faz possível a observação das variáveis que influenciam a agregação. Observa-se inicialmente, na Figura 7.19, que não há uma distinção pronunciada entre as taxas de crescimento de partículas para as diferentes concentrações de asfalto. No entanto, tanto na Figura 7.19 como 7.20, os dados estão dispersos e não apresentam uma distinção clara. Este comportamento está associado com o fato de que a agregação dos asfaltos, nessas condições se dá de forma muito reduzida e não há um mecanismo claro de agregação, fazendo com que os asfaltos permaneçam em solução por longos períodos de tempo (muito superiores ao tempo experimental).

Quando o nível limite de heptano é atingido, observa-se um comportamento bastante diferente da solução, uma vez que são observadas tendências de agregação menos dispersas e uma taxa de crescimento mais pronunciada. Nesta situação, observa-se uma tendência de crescimento mais acelerada para a concentração de 5,0 g/L, porém muito próxima da concentração de

1,0 g/L. A concentração de 0,5 g/L apresenta uma taxa de crescimento menor que as demais, porém neste caso também se observa uma tendência mais clara ao crescimento dos agregados.

O resultado obtido está de acordo com o esperado, uma vez que quanto maior a concentração de asfaltenos maior será a probabilidade de que as partículas se choquem e formem agregados maiores. Contudo, como será detalhado no próximo item, na análise do efeito da temperatura, o comportamento observado para a influência da concentração de asfaltenos não foi o mesmo para todas as temperaturas, sendo que na medida em que a temperatura aumenta o comportamento do sistema vai se distanciando do observado para 25°C. Este fato está relacionado com o mecanismo de agregação e com a solubilidade dos asfaltenos.

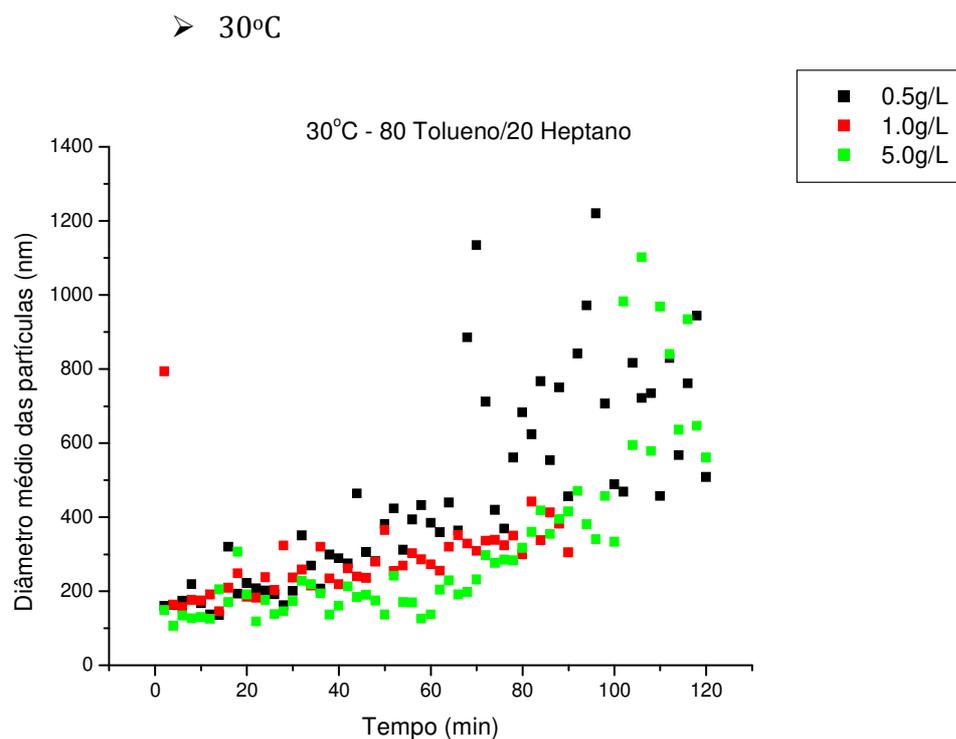


Figura 7.20: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% em volume de heptano em solução, 30°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

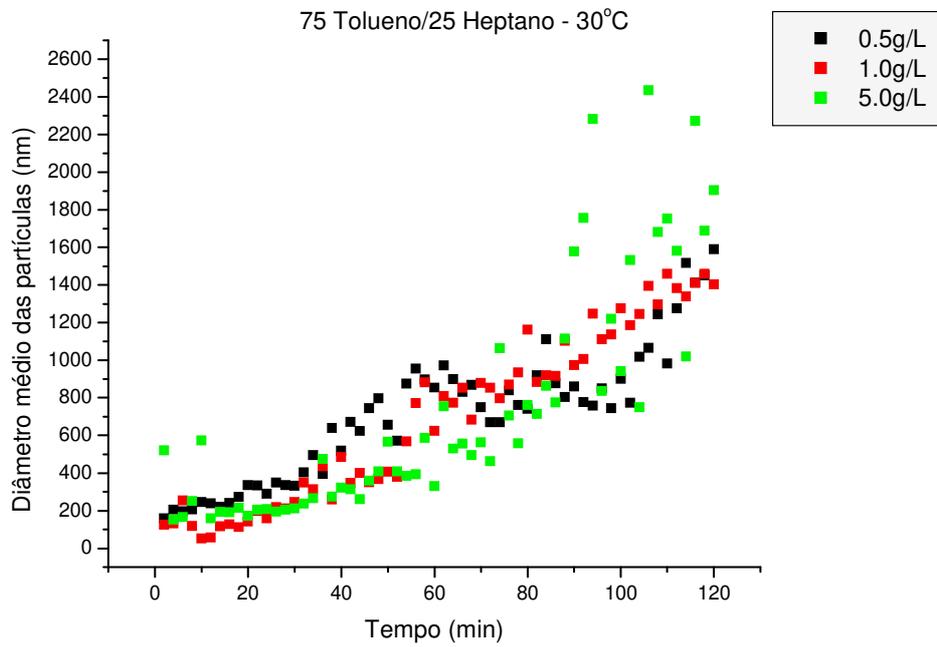


Figura 7.21: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% em volume de heptano em solução, 30°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

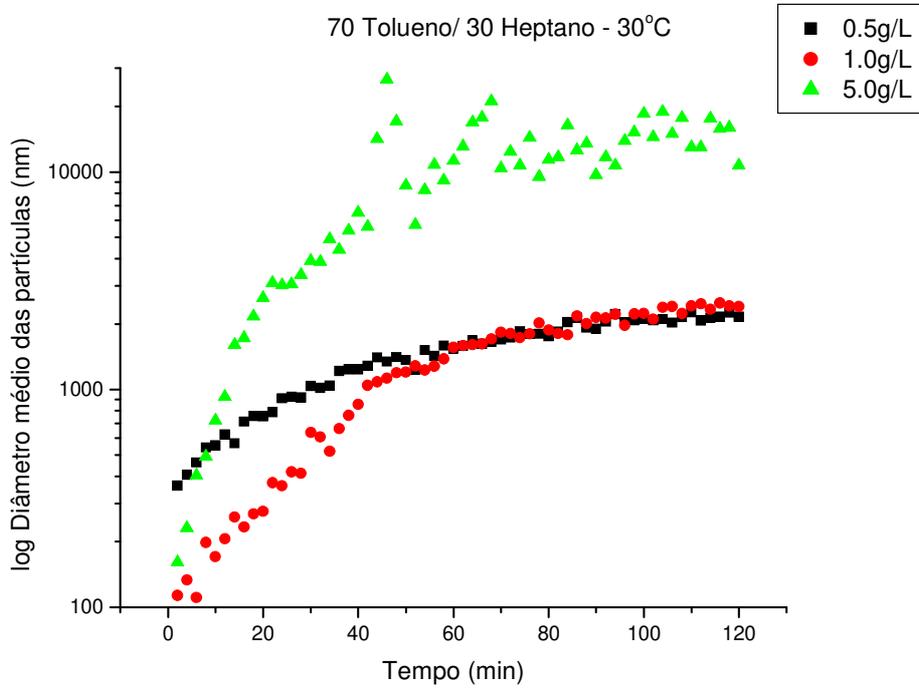


Figura 7.22: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 30% em volume de heptano em solução, 30°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

Os resultados obtidos para a temperatura de 30°C (Figuras 7.20 a 7.22) são muito similares aos obtidos em 25°C. No início, quando a concentração de heptano em solução está abaixo do limite para agregação, observa-se uma taxa de crescimento similar para todas as concentrações de asfalto. Nesta situação, observa-se também, que os valores de diâmetro de partículas estão menos dispersos do que à 25°C, sendo possível observar uma taxa de crescimento mais clara, apesar de que todas as concentrações crescem conjuntamente.

Entretanto, quando o sistema é analisado em concentrações de heptano de 30% em volume, assim como ocorre a 25°C, há uma clara distinção entre as taxas de crescimento para as diferentes concentrações de asfalto. Similarmente ao que ocorre a 25°C, na Figura 7.22 fica claro que a taxa de crescimento das partículas em concentração de 5,0 g/L é ao menos uma ordem de grandeza maior que a taxa para as demais concentrações. Contudo, diferentemente do observado anteriormente, na condição de temperatura de 30°C, a taxa de crescimento das partículas a 1,0 g/L está mais próxima da taxa para a solução de 0,5 g/L.

De maneira geral, observa-se que o comportamento do sistema, em termos de taxa de crescimento das partículas, não apresenta grandes variações entre as temperaturas de 25°C e 30°C. A seguir são apresentados os gráficos referentes à temperatura de 40°C que, como será descrito, apresentam um comportamento diferente do observado para as demais temperaturas.

➤ 40°C

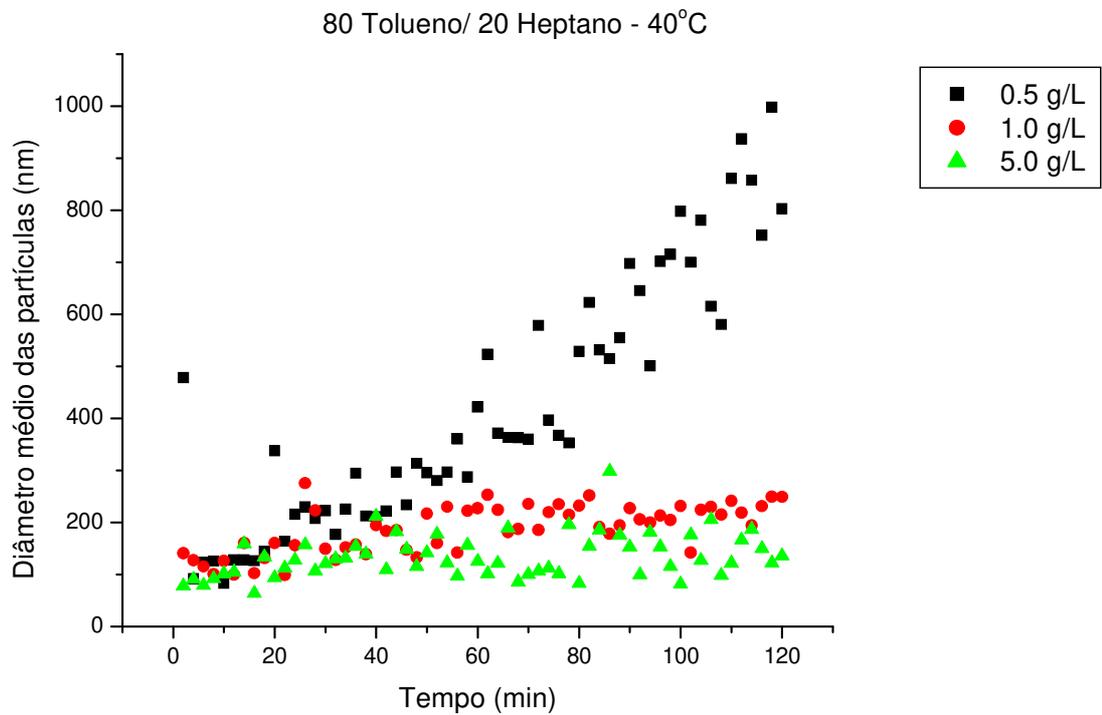


Figura 7.23: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% em volume de heptano em solução, 40°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

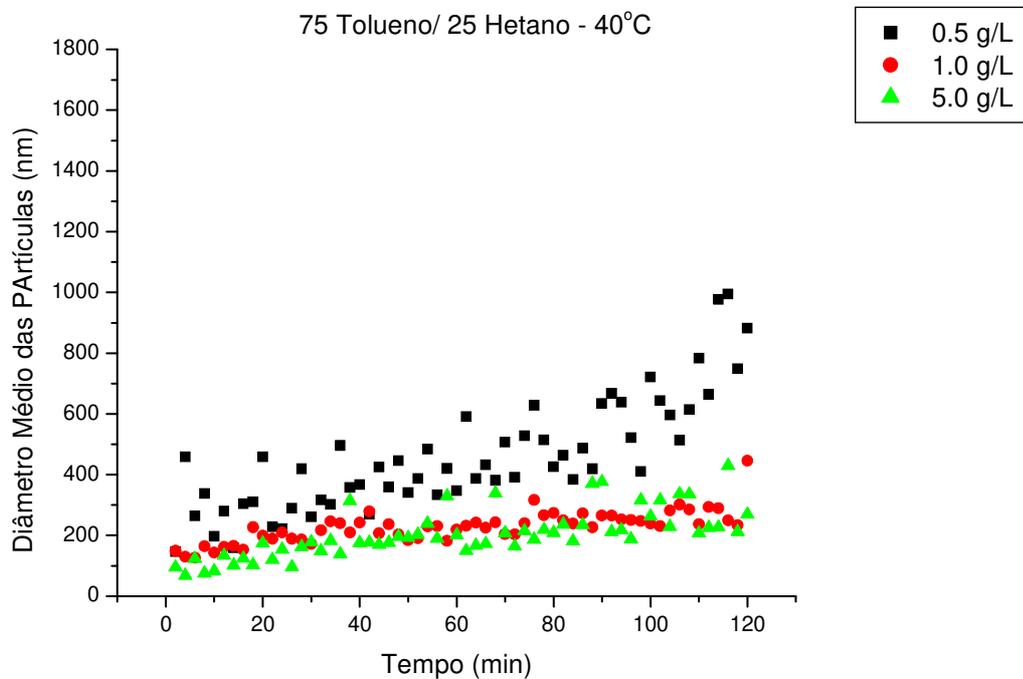


Figura 7.24: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% em volume de heptano em solução, 40°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

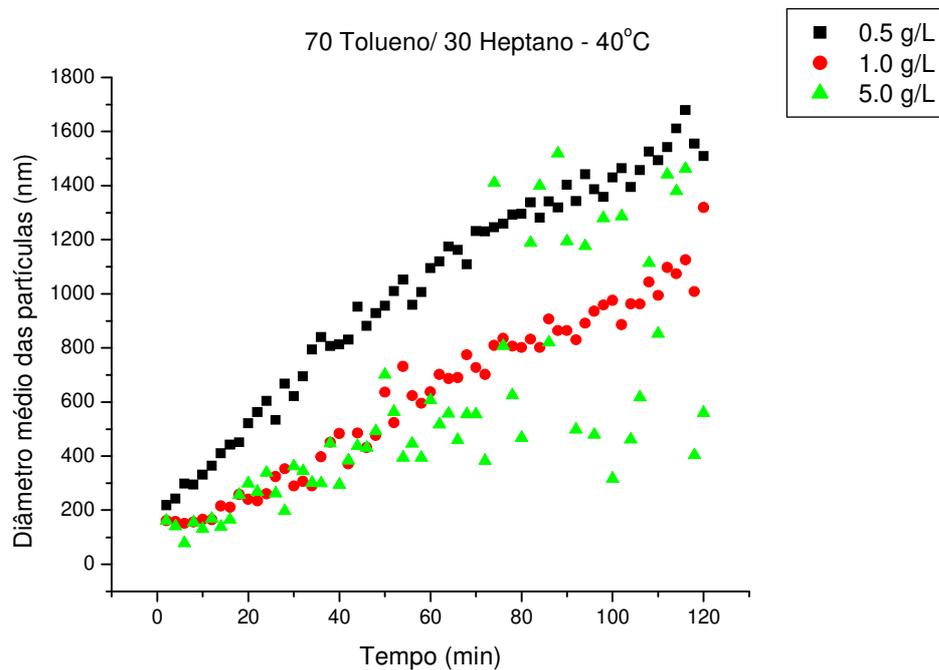


Figura 7.25: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 30% em volume de heptano em solução, 40°C e todas as concentrações de asfalto estudadas.

Como referido anteriormente, o comportamento do crescimento das partículas para a temperatura de 40°C (Figuras 7.23 a 7.25) se apresentou diferente do que o das demais temperaturas. Para todas as proporções de heptano em solução, a maior taxa de crescimento foi observada nos dados referentes à concentração de 0,5 g/L, sendo que os valores vão se tornando menos dispersos na medida em que aumenta a concentração de heptano em solução. Novamente, para a concentração limite de heptano, observa-se uma definição maior das curvas de crescimento e observa-se que os valores de diâmetro médio de partícula para a concentração de 5,0 g/L a 40°C são mais dispersos, devido ao fato de que o aumento na solubilidade dos asfaltos, torna a amostra mais opaca e absorvente, fato que prejudica a medição do sinal pelo detector.

O fato de que a menor concentração de asfaltos tenha apresentado a maior taxa de agregação para todas as proporções tolueno/heptano a 40°C não apresenta uma explicação evidente. A justificativa para tal resultado está ainda indefinida, uma vez que o fenômeno da agregação dos asfaltos ainda está em estudo e permanece como um tópico de estudo permanente na área de engenharia

de petróleo. Contudo, pode-se dizer que este fato pode estar associado com uma mudança na solubilidade dos agregados maiores à altas temperaturas. Com isso, as maiores concentrações de asfalto, que resultam em agregados com diâmetros maiores, estão mais susceptíveis à influência do aumento de solubilidade, apresentando uma taxa de crescimento mais lenta que as concentrações menores. Este tema será abordado com mais detalhes a seguir, onde são apresentados os resultados de forma a evidenciar o efeito da temperatura na evolução do tamanho das partículas com o tempo.

- Efeito da Temperatura

A fim de concluir a avaliação da influência de cada uma das variáveis em estudo no fenômeno de agregação que se deseja avaliar neste trabalho, são apresentados abaixo os dados experimentais obtidos por DLS, porém dispostos de forma a destacar o efeito da temperatura no sistema e na taxa de aumento de tamanho das partículas com o tempo.

- Concentração 0,5 g/L

A seguir são apresentados os gráficos para o efeito da temperatura para a concentração de 0,5 g/L de asfalto (Figuras 7.26 a 7.28).

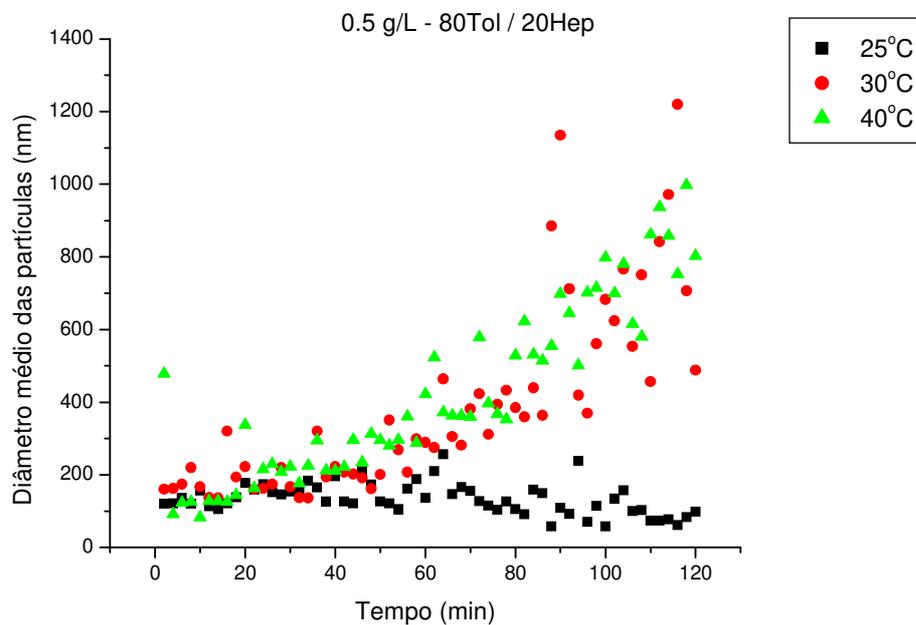


Figura 7.26: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% volume de heptano em solução, 0,5 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

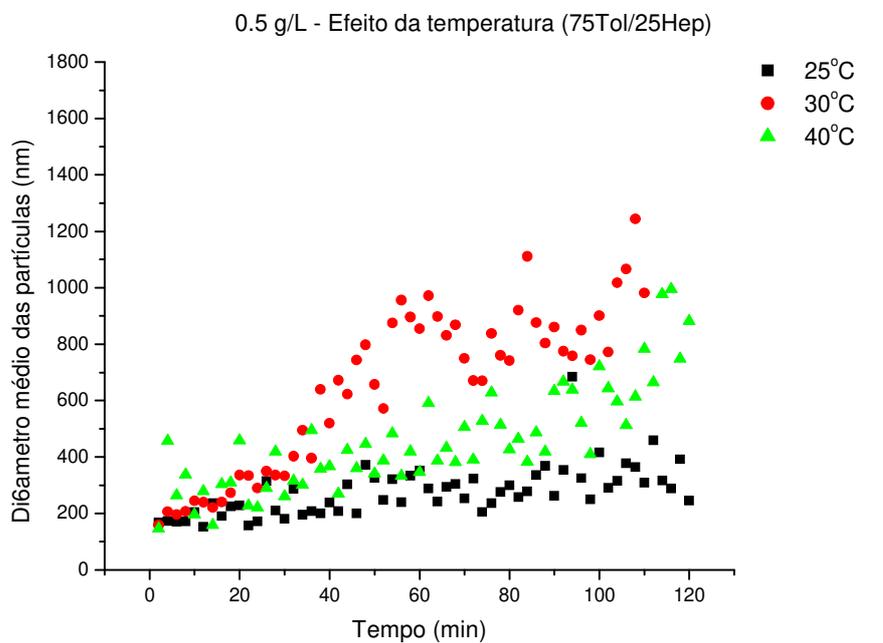


Figura 7.27: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% volume de heptano em solução, 0,5 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

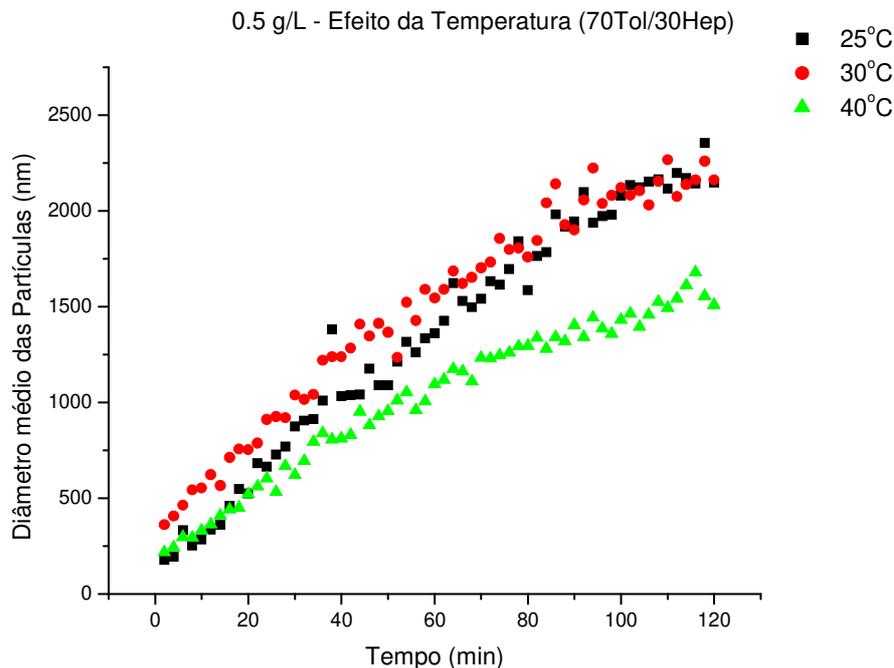


Figura 7.28: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 30% volume de heptano em solução, 0,5 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

Como foi observado para as demais situações, somente se observa uma tendência mais clara nas taxas de crescimento das partículas para as situações nas quais a concentração de heptano em solução é de 30% em volume. Também como foi feito para as outras variáveis, é possível fazer uma leitura dos gráficos que apresentam os resultados de concentrações de heptano de 20% e 25% em volume. Observa-se uma taxa maior de agregação para as temperaturas de 30°C e 40°C, cujas curvas evoluem de forma muito semelhante sendo que há variações, nas quais uma temperatura pode apresentar um crescimento maior que a outra.

Contudo, a condição de 30% de heptano em volume apresenta o resultado mais nítido em relação à influência da temperatura na taxa de crescimento dos agregados de asfaleno. Da Figura 7.28, tem-se que ao aumentar a temperatura de 25°C para 30°C, há um aumento na taxa de agregação. Porém, ao aumentar novamente a temperatura para 40°C, a velocidade de aumento no diâmetro das partículas diminui. Este fato é observado nas demais concentrações de asfaleno, como será apresentado a seguir.

Fundamentalmente, a concentração de 30% de heptano em volume, foi a situação na qual o sistema estudado apresentou um comportamento mais claro e evidências de uma tendência de resposta do sistema para todas as variáveis estudadas, o que permite a elaboração de um modelo ou de uma descrição do comportamento do sistema, que permita fazer previsões a seu respeito. Devido a esse fato, nesta dissertação foi focada a explicação e o aprofundamento da análise dos resultados dentro desta condição de teor de heptano em solução.

Um fato fundamental a ser compreendido a respeito da agregação em soluções coloidais de maneira geral é o comportamento da energia de interação entre duas partículas que se aproximam. A agregação somente ocorre quando a barreira de energia repulsiva entre as partículas é sobreposta. Na situação em que a energia repulsiva é reduzida a ponto de que todas as colisões resultam em agregação, a agregação é chamada de limitada pela difusão. Em contrapartida, as situações nas quais a energia de repulsão é igual ou um pouco maior que a energia de colisão ($k_B T$), somente parte das colisões irão resultar na formação de um agregado. Neste caso, a agregação é chamada limitada pela reação, e para que ocorra depende da probabilidade de que a energia da colisão sobreponha a energia de repulsão das partículas. Tendo em vista este fato, ao se observar o resultado do DLS para o tamanho médio das partículas vê-se que como a princípio o aumento da temperatura resulta em um aumento na taxa de agregação (aumento da temperatura de 25°C para 30°C), temos que o aumento na difusão das partículas tem como consequência um aumento na velocidade de agregação. Esta evidência permite concluir que, provavelmente, a agregação nestas condições é limitada pela difusão.

Analisando o comportamento do crescimento das partículas com o aumento da temperatura para 40°C, vemos que, mesmo com o aumento na velocidade de difusão das partículas, a taxa de agregação não é tão elevada como para as demais temperaturas, apesar de apresentar uma tendência de crescimento. Este comportamento pode estar associado à uma mudança no mecanismo de agregação, que nestas condições passa a ser limitado pela reação. Apesar de não se saber ao certo o que poderia levar a uma mudança no mecanismo de agregação,

outro fato que pode ocorrer conjuntamente a isto, é o aumento da solubilidade dos agregados maiores na solução, fato que seria observado a partir da diminuição do tamanho das partículas. Acredita-se que ambos fenômenos ocorrem nesta condição e por esse motivo a taxa de aumento no tamanho das partículas não é tão elevado quanto a 25°C e 30°C.

A seguir são apresentados os gráficos de variação de temperatura para as concentrações de 1,0 g/L e 5,0 g/L de asfaltenos, que apresentaram o mesmo comportamento observado e descrito para a concentração de 0,5 g/L de asfaltenos.

➤ 1 g/L de Asfaltenos

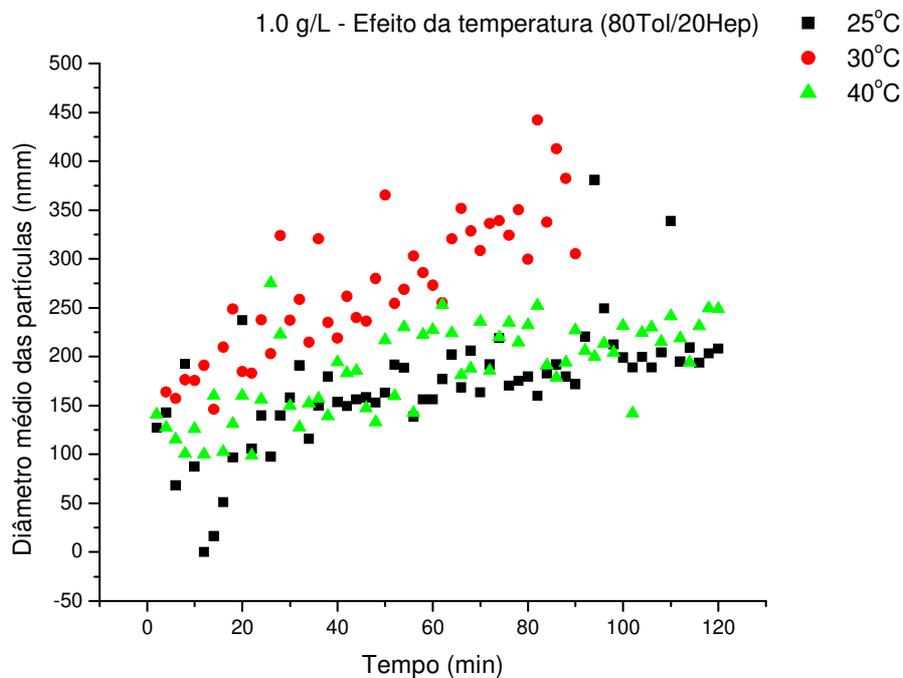


Figura 7.29: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% volume de heptano em solução, 1,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

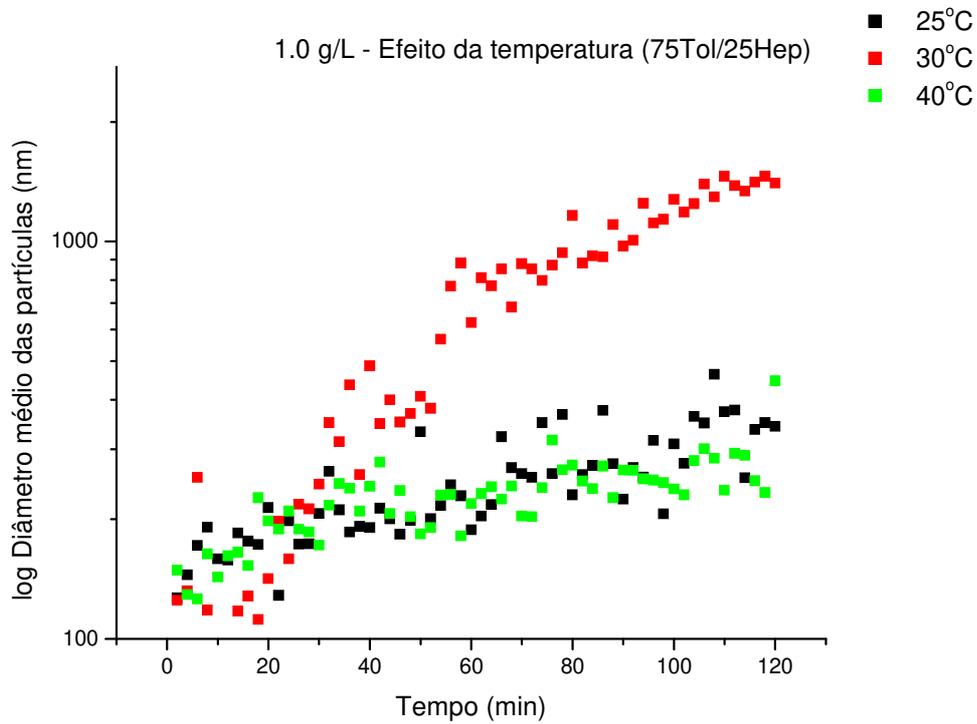


Figura 7.30: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% volume de heptano em solução, 1,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

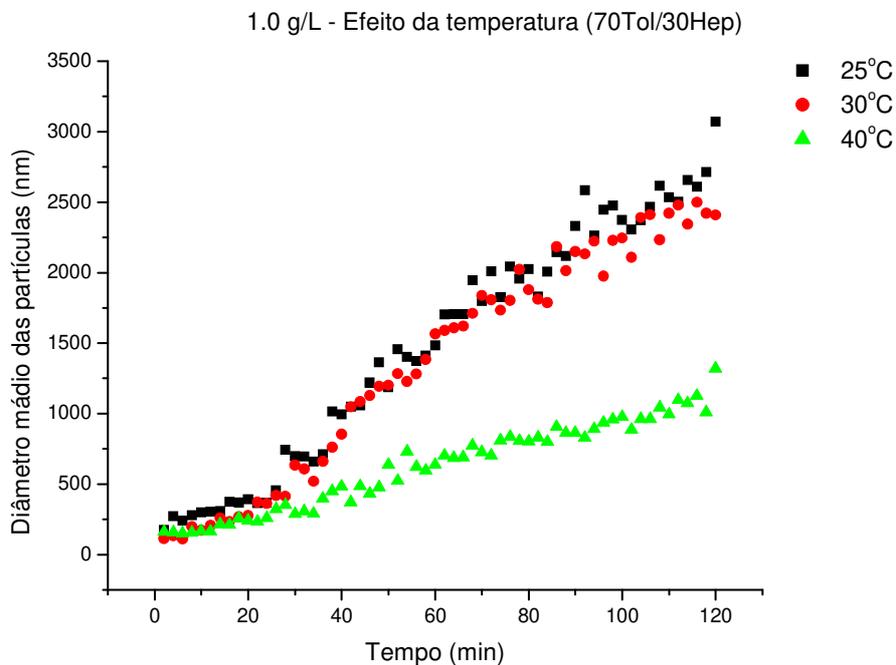


Figura 7.31: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 30% volume de heptano em solução, 1,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

➤ 5,0 g/L de Asfaltenos

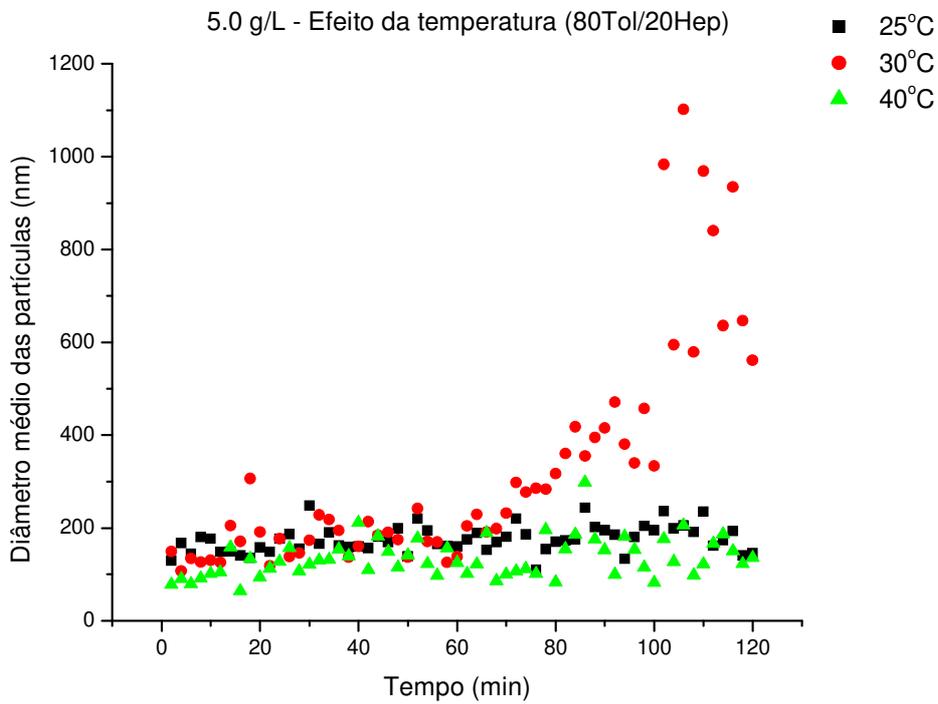


Figura 7.32: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 20% volume de heptano em solução, 5,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

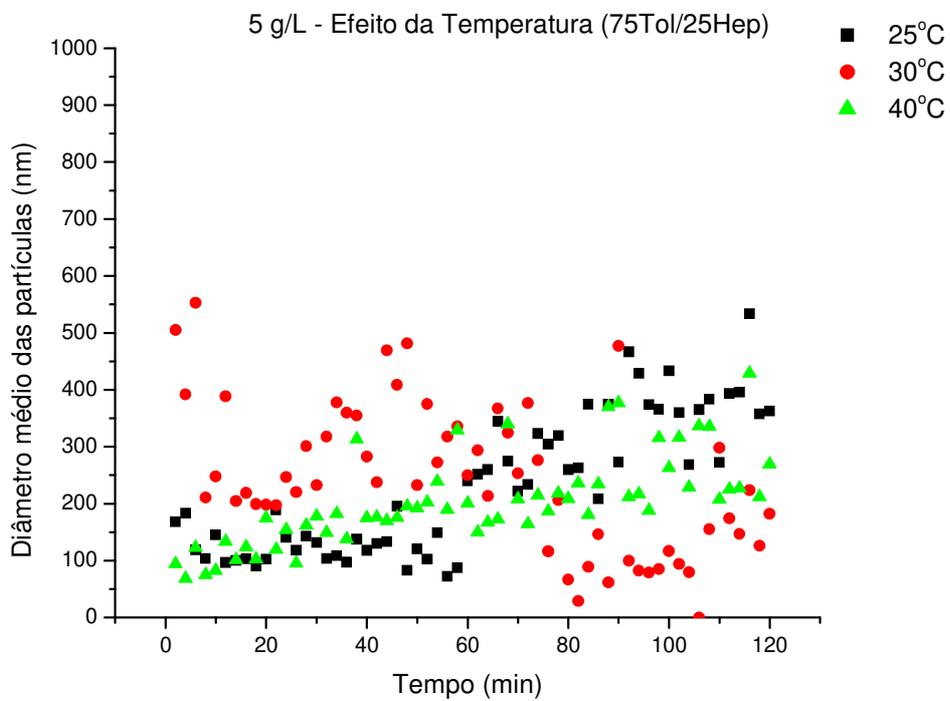


Figura 7.33: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% volume de heptano em solução, 5,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

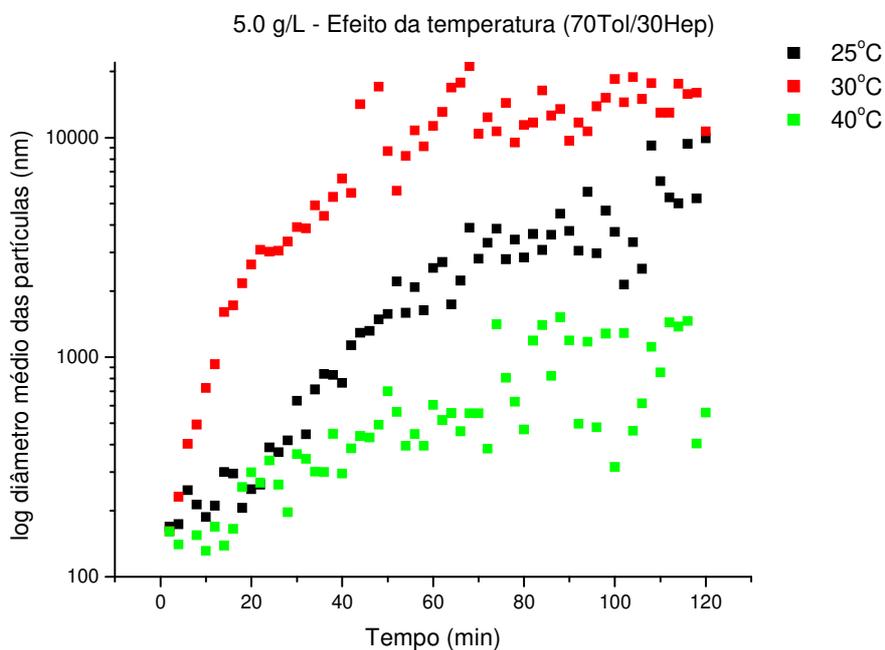


Figura 7.34: Variação do diâmetro das partículas com o tempo, para 25% volume de heptano em solução, 5,0 g/L de asfaltenos e todas as temperaturas.

7.2 Resultados das Imagens de Agregação dos Asfaltenos usando CARS

Como foi mencionado na metodologia, uma etapa preliminar para a obtenção das imagens usando CARS é a obtenção do espectro Raman da amostra. A Figura 7.35 apresenta a imagem obtida do microscópio Raman da parte do slide com asfaltenos depositados utilizada na obtenção do espectro.

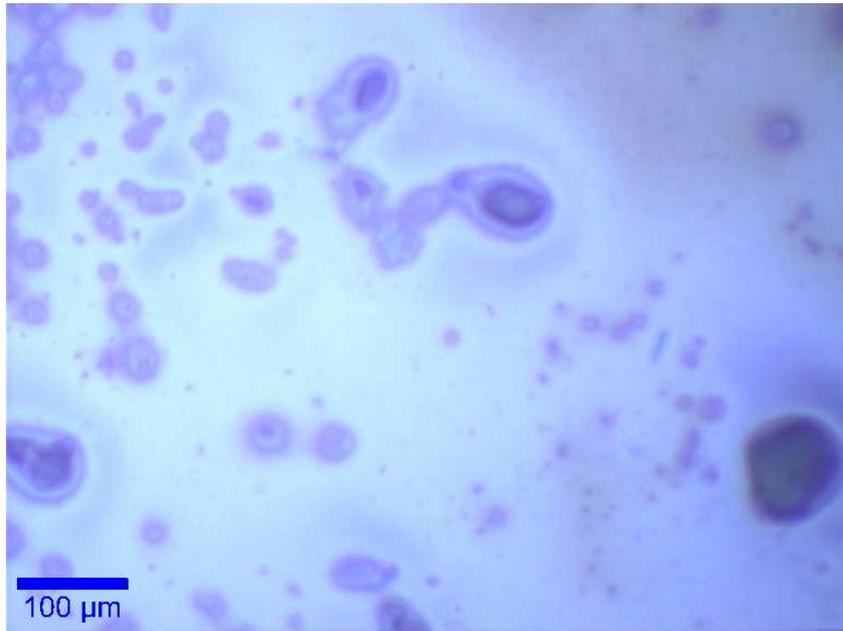


Figura 7.35: Imagem dos asfaltenos sobre slide de vidro (microscópio Raman confocal).

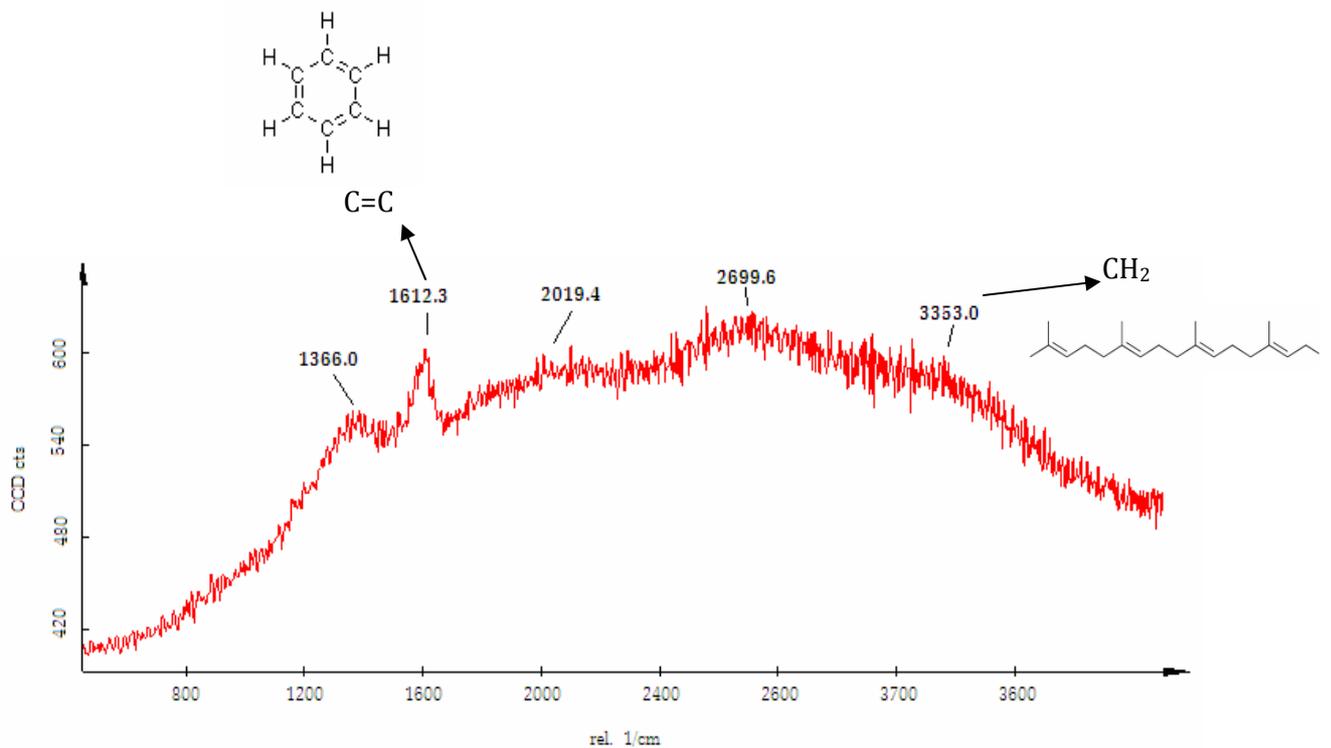


Figura 7.36: Espectro Raman dos Asfaltenos

Na Figura 7.36 é apresentado o espectro Raman obtido. Nesse espectro a informação mais importante está relacionada com a identificação do número de onda dos picos. O número de onda é utilizado como referência na microscopia CARS, com esta referência são definidos os parâmetros do sistema para focar no número de onda específico da ligação desejada. Por esse motivo, estão destacados os valores de cada pico, sendo que os de maior interesse são os referentes à ligação dupla aromático entre carbonos e a ligação CH₂ (carbono alifático). Isto é devido ao fato de que, apesar de não apresentar uma estrutura definida, sabe-se que os asfaltenos apresentam em sua estrutura agrupamentos de anéis aromáticos com cadeias alifáticas ligadas.

7.2.2 Imagens das ligações duplas aromáticas

As imagens da agregação dos asfaltenos obtidas através de microscopia CARS foram feitas a partir de amostras de 0,1 g/L de asfaltenos em heptano puro. O laser pulsado foi ajustado para 816 nm, o laser Stokes para 1064 nm e o comprimento de onda do sinal CARS foi 664 nm.

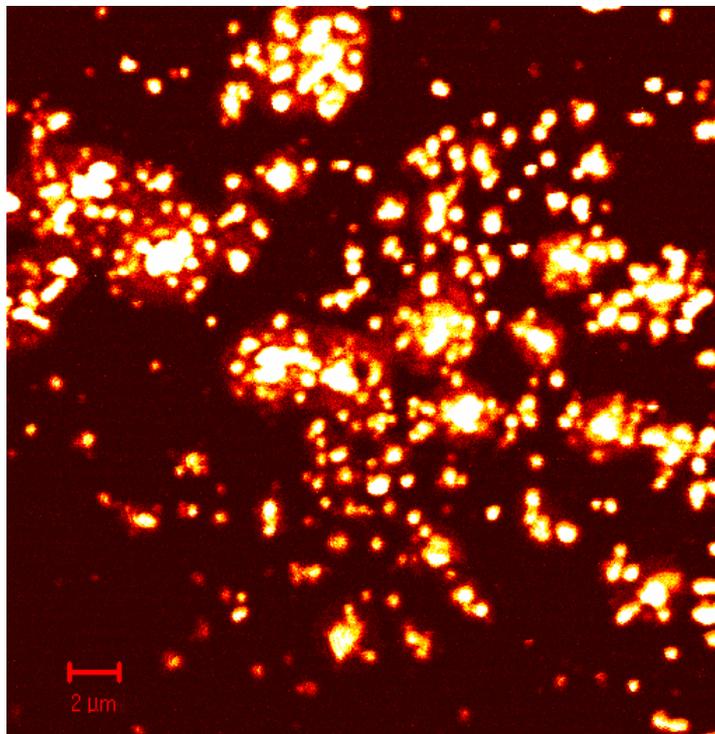


Figura 7.37: Imagem obtida por microscopia CARS de agregados de asfalto.

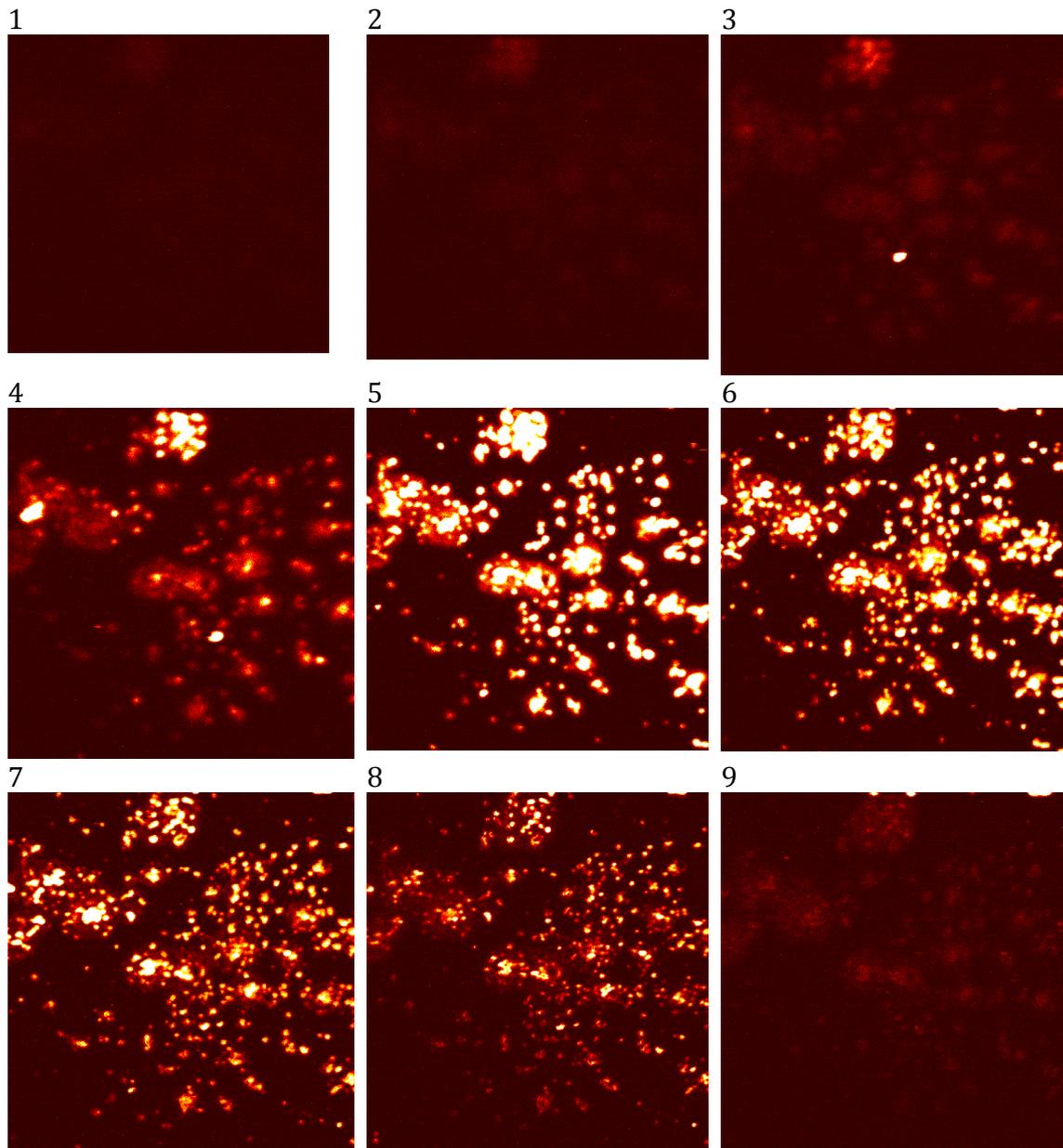


Figura 7.38: Imagens de cortes transversais da amostra de asfaltenos em heptano.

A Figura 7.37 apresenta em detalhes o corte da secção transversal na parte central da amostra de asfaltenos em heptano puro. Esta figura é contextualizada na Figura 7.38, na qual são apresentadas todas as figuras dos cortes de $-20 \mu\text{m}$ a $+20 \mu\text{m}$, tendo como referência o centro da amostra, como exemplificado na Figura 7.39 a seguir.



Figura 7.39: Esquema representativo das imagens da secção transversal da amostra.

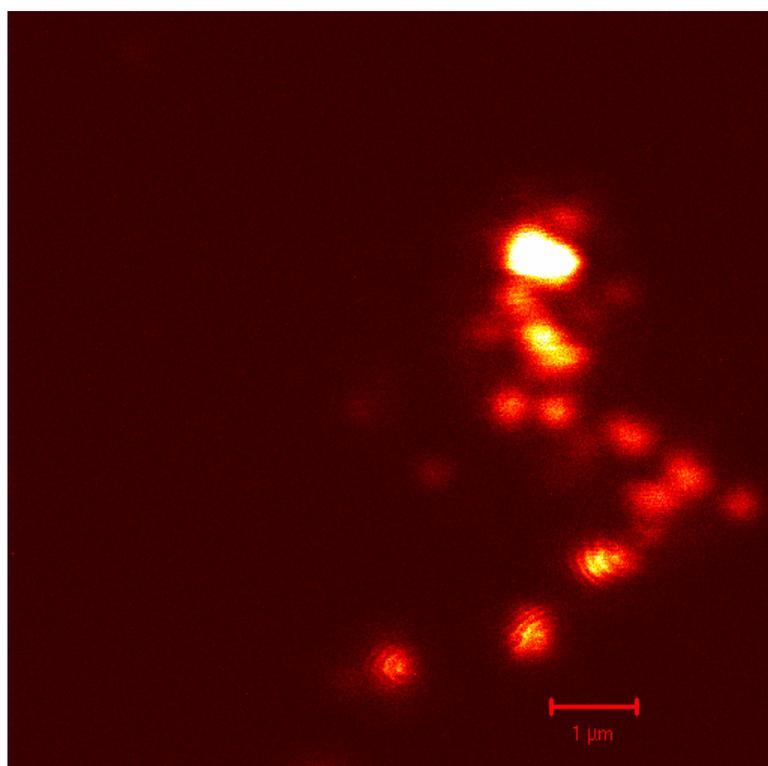


Figura 7.40: Imagem de outra parte da amostra de asfaltenos em heptano.

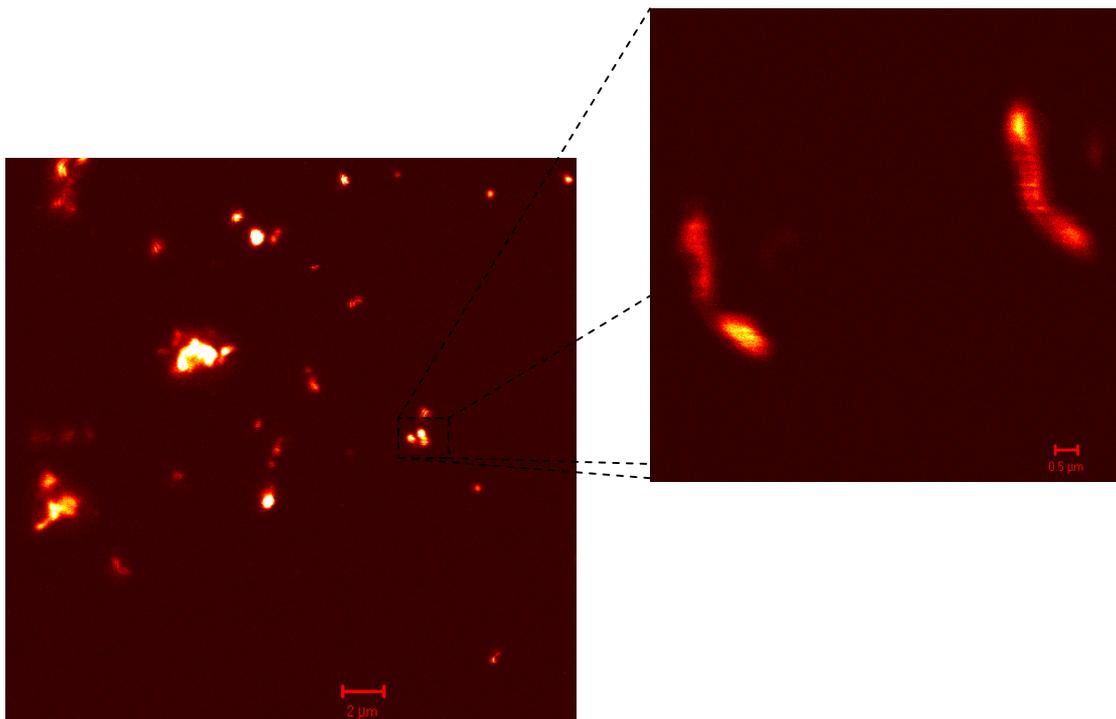


Figura 7.41: Imagem de uma amostra de asfaltenos em heptano, com pormenor detalhando a agregação das moléculas de asfaleno.

As imagens apresentadas (Figuras 7.40 e 7.41) permitem a constatação da agregação das partículas de asfaleno. Em todas as situações, observa-se a aglomeração de agregados menores ao redor de agregados maiores. Como o solvente utilizado foi o heptano e foram focadas as ligações duplas aromáticas entre carbonos, é possível afirmar, sem qualquer dúvida, que os pontos luminosos nas imagens são asfaltenos. Adicionalmente, foram feitos testes para confirmar que o sinal obtido era CARS e não fluorescência ou qualquer outro tipo de fenômeno.

7.2.2 Imagens das ligações CH₂ alifáticas.

As imagens obtidas para as ligações alifáticas, como será visto a seguir, apresentam um sinal mais fraco e menos nítido do que as obtidas para as ligações duplas aromáticas.

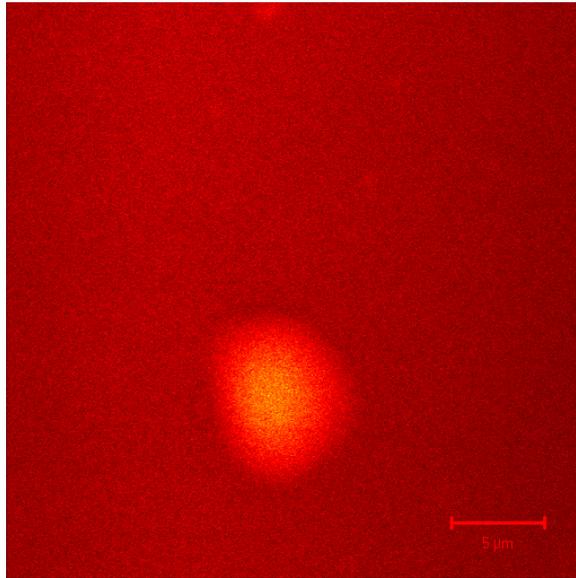


Figura 7.42: Imagem CARS obtida de asfaltenos em clorofórmio.

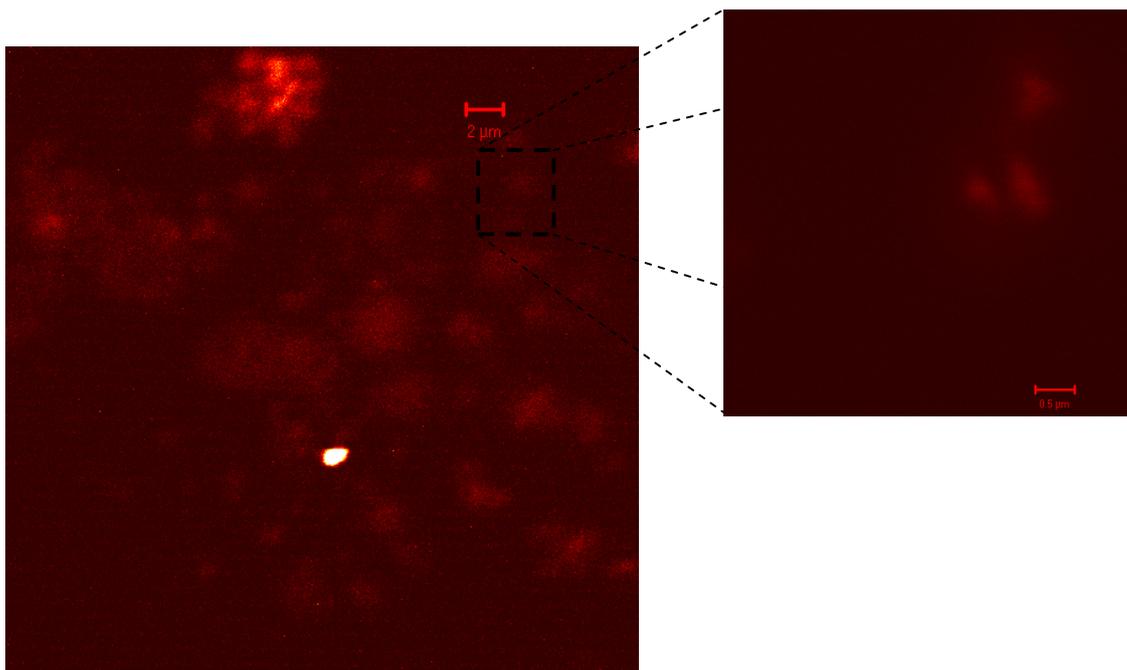


Figura 7.43: Imagem CARS de asfaltenos em tolueno, com pormenor detalhando a agregação.

Na Figura 7.43 há um ponto de maior luminosidade que não corresponde a um sinal CARS e sim a um sinal provocado por fluorescência dos fótons.

As imagens apresentadas nas Figuras 7.42 e 7.43 são uma demonstração de que o método CARS, nunca antes utilizado para estudar a agregação dos asfaltenos, pode fornecer dados importantes do comportamento do sistema durante o processo de agregação. Possibilitando a captação de filmes que poderão registrar a forma com a qual as partículas de asfalto se agregam. Apesar da complexidade o método CARS é muito versátil e rápido.

O sistema asfaltenos em heptano apresentou as melhores imagens, em termos de observação dos agregados e de como se distribuem em solução. Constatou-se que agregados maiores são os receptores de partículas menores, dado que está de acordo com observações de outros trabalhos na literatura. No artigo de Burya et al.(2001), são apresentados resultados da influência do tamanho das partículas de asfalto na agregação e é provado que partículas muito pequenas não participam do processo. Quanto maior o tamanho do agregado, maior será sua influência no processo de agregação.

Outro fato interessante foi observado na seqüência de imagens obtidas a diversas profundidades na amostra (Figura 7.39). Do corte de -20 μm a +20 μm , foram obtidas 20 imagens (das quais são apresentadas somente as que contêm sinal CARS), ou seja, uma imagem a cada 2 μm . Desta informação temos que os asfaltenos estão contidos em uma região com 16 μm de espessura.

De maneira geral o método CARS possibilitou ter uma idéia melhor sobre o comportamento dos asfaltenos no processo de agregação, inclusive em termos da distribuição dos agregados na amostra.

Capítulo 8: Conclusões e Sugestões

Foi apresentado ao longo desta dissertação um contexto aprofundado do processo de desasfaltação com fluido supercrítico, tanto do ponto de vista de processo, como do ponto de vista termodinâmico. As simulações do processo foram muito importantes para avaliar as variáveis do processo, permitindo comprovar que as variáveis que mais influenciam na desasfaltação são a razão solvente/óleo e a temperatura, sendo que a pressão do sistema não apresentou grande influência no processo. Adicionalmente, temos que a análise do equilíbrio termodinâmico elucidou questões a respeito do comportamento de fases do sistema ao longo do processo.

Os métodos utilizados para avaliar o complexo sistema de separação dos asfaltenos do petróleo cru apresentaram resultados importantes, que adicionaram informações valiosas a questões ainda não resolvidas pela indústria do petróleo. A seguir são apresentados as principais conclusões desta dissertação.

8.1 Conclusões do Equilíbrio de fases do sistema ternário

A partir dos resultados obtidos na simulação do sistema ternário asfalteno – óleo – solvente (CO₂ e propano) tem-se que, o sistema simulado no software Aspen Tech® representativo do sistema presente no processo de extração supercrítica, apresenta um comportamento de acordo com o descrito na literatura, para o caso do propano, que é considerado um solvente adequado para o processo. Isto não apenas reproduz o comportamento esperado como valida os resultados do simulador para a etapa de simulação da planta piloto e avaliação das variáveis de processo.

8.2 Conclusões da Simulação da Planta Piloto de Desasfaltação Supercrítica

Os resultados da simulação da planta piloto confirmaram que a utilização de propano como solvente na desasfaltação promove uma separação eficiente e seletiva, uma vez que houve a separação de praticamente toda a fração de asfaltenos.

As simulações também permitiram avaliar a influência de cada variável de processo no rendimento e seletividade do sistema. As variáveis de processo que mais influenciam a separação e seletividade são: a temperatura do solvente; a razão solvente/óleo que, como apresentado na Figura 5.18, apresenta um ponto ótimo em torno da razão de 4:1 e a temperatura no vaso separador. De maneira geral, a temperatura de extração é a variável que mais influencia a seletividade do processo. Contudo, um aumento da temperatura promove uma melhor solubilidade do óleo no propano, melhorando o rendimento do processo, porém comprometendo a seletividade, uma vez que a solubilidade do solvente aumenta para os compostos indesejáveis também, no caso os asfaltenos e frações mais pesadas.

Em contrapartida, a pressão de extração não foi uma variável que apresentou influencia no processo. Em relação a esta variável definiu-se que deve ser mantida acima da pressão de vapor do solvente na temperatura de trabalho, a fim de evitar que seja vaporizado. Contudo, aumento excessivo da pressão do sistema, aumenta a densidade do propano, tornando-o menos seletivo e fazendo com que componentes indesejáveis sejam solubilizados. Desta forma, deve-se monitorar a pressão de forma a que permaneça dentro de uma faixa de valores adequada para o processo.

8.3 Resultados da Instalação e Comissionamento da Planta Piloto

Os testes realizados na planta piloto permitiram obter uma sensibilidade maior a respeito do processo de extração supercrítica e do equilíbrio de fases nas diferentes etapas da planta piloto. As modificações feitas no projeto da planta piloto resultaram em um processo mais eficiente e simples. Foram reduzidas passagens e

válvulas desnecessárias que geravam grande perda de pressão no sistema. Adicionalmente foram acrescentadas resistências de aquecimento no separador, que promoveram uma separação entre o DAO e o CO₂ mais eficiente.

De maneira geral a modificação mais contundente, foi a substituição da bomba de CO₂, o que tornou o processo de alimentação de solvente mais rápido e permitiu a manutenção da pressão no sistema de forma mais controlada, devido o controle pneumático da bomba. A instalação da nova bomba também tornou o caminho do solvente ao extrator mais direto, reduzindo os riscos de vaporização do solvente na linha.

O sucesso da separação obtido nos últimos testes com CO₂ na planta piloto permitiram concluir a parte de comissionamento da planta piloto e iniciar a etapa de testes para avaliação das variáveis de processo para diferentes petróleos.

8.4 Resultados Obtidos do Estudo da Agregação dos Asfaltenos

O mecanismo de agregação dos asfaltenos foi estudado utilizando-se o método de espalhamento de luz com uma nova geometria, proposta por Anisimov et. al (2001), para prevenir o espalhamento múltiplo e possibilitar a obtenção de medidas de tamanho de partículas em amostras opacas. O sistema foi estudado a diferentes temperaturas, concentração de asfaltenos e volume de heptano em solução, isto permitiu a análise ampla do sistema e da influência de cada variável na agregação.

Previamente aos experimentos com espalhamento de luz, a medição da viscosidade do sistema nas diferentes condições permitiu avaliar o impacto do aumento da concentração de asfaltenos na viscosidade, bem como a influência da proporção de heptano na mesma. Em baixas concentrações de heptano a viscosidade da solução não apresentou variação com o aumento da quantidade de asfaltenos. Na medida em que a quantidade de heptano em solução se aproxima da quantidade limite para a agregação dos asfaltenos, o aumento na concentração de

asfaltenos em solução passou a influenciar na viscosidade, resultando em um aumento da mesma.

Dos dados obtidos de tamanho de partícula por tempo, a partir de espalhamento de luz, concluiu-se que a influência das variáveis foi observada de forma mais clara na condição de volume de heptano correspondente ao valor limite para a agregação dos asfaltenos. De forma geral, o resultado mais interessante obtido foi referente à influência da temperatura. Foi possível observar dois tipos de comportamento de agregação com o aumento da temperatura. Enquanto que a média de tamanho das partículas aumenta com o tempo, para todos os sistemas analisados com heptano 30% em volume, o aumento na taxa de crescimento das partículas quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 30°C não seguiu a mesma dinâmica do que a observada quando a temperatura foi conseqüentemente aumentada para 40°C, sendo que neste caso a taxa de aumento observada foi menor. Esta diferença está associada com a mudança no mecanismo de agregação, que em um primeiro momento é limitada pela difusão e em seguida passa a ser limitada pela reação.

Os resultados de agregação dos asfaltenos foram ilustrados pelas imagens obtidas usando o método CARS. Este método de microscopia, nunca antes relatado para o estudo dos asfaltenos, possibilitou ter uma idéia inicial a respeito do mecanismo de agregação, do ponto de vista visual.

8.5 Sugestões

A questão da agregação dos asfaltenos, bem como o desenvolvimento do processo de desasfaltação supercrítica são temas que apresentam uma extensa área a ser explorada. Tendo em vista o trabalho apresentado nesta dissertação, uma sugestão que fica aparente é a continuação do trabalho na planta piloto, tendo como objetivo a validação da planta e a obtenção de dados sobre os diferentes petróleos, para aplicação na refinaria. Ainda na planta piloto, se torna importante a realização de testes com propano para a confirmação do funcionamento adequado do sistema.

Os experimentos feitos sobre a agregação dos asfaltenos podem ser complementados através da reprodução dos experimentos de DLS em altas pressões, utilizando um esquema óptico adequado para as condições experimentais. Outro teste interessante seria o estudo da agregação no próprio petróleo cru, através da precipitação dos asfaltenos e conseqüente adição gradativa dos asfaltenos à solução de maltenos, avaliando a evolução do tamanho dos agregados através de espalhamento de luz.

Adicionalmente, um estudo interessante, seria a continuação da utilização do método CARS para estudo do mecanismo de agregação, realizando experimentos em diferentes meios e obtendo filmes, em tempo real, da movimentação e interação dos agregados.

Referências Bibliográficas

- ABEDI, S.J., SEYFAIE, S., SHAW, J.M. Unusual Retrograde Condensation and Asphaltene Precipitation in a Model Heavy Oil System. *Petroleum Science and Technology*, 16 (3&4), 209-226, 1998.
- ABEDI, J. Unusual Retrograde Condensation and Asphaltene Precipitation in Model Heavy Oil Systems Using X-ray Imaging. *Ph.D Thesis*, University of Toronto, Toronto, 1998.
- ABDULAGATOV, I. M., LEVINA, L. N., ZAKARYAEV, Z. R., Mamchenkova, O. N. Thermodynamic properties of propane in the critical region. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.27, n.12, p.1385-1406, 1995.
- ABU-KHADER, M.M.; SPEIGHT, J.G. Influence of High Asphaltene Feedstocks on Processing. *Oil & Gas Science and Technology*, 62 (5), p. 715-722, 2007.
- ALBOUDWAREJ, H.; FELIX, J.; TAYLOR, S. Highlighting Heavy Oil, *Oilfield Review*. p.34-53, 2006.
- ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E.E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oil and Model System Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy, *Energy Fuels*, 16, p.1287-1295, 2002.
- ATKINS, Peter. *Physical Chemistry*. Freeman & Company. NY. Sixth edition, p.999, 1998.
- BATISTELLA, C.B. ; MORAES, E.B. ; MACIEL FILHO, R. ; WOLF - MACIEL, M. R. Molecular Distillation: Rigorous Modeling and Simulation for Recovering Vitamin E from Vegetal Oils. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 98-100, p. 1187-1206, 2002.

- BATISTELLA, C.B. ; MORAES, E.B. ; MACIEL FILHO, R. ; WOLF - MACIEL, M. R. Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 98-100, p. 1149-1159, 2002.
- BATISTELLA, C.B.; SBAITE, P.;WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A.; GOMES; A.; MEDINA,L.; KUNERT, R. Heavy Petroleum Fractions characterization: A New Approach Through Molecular Distillation, 4 th Enpromer, 2nd Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Costa Verde – RJ.
- BAUQUIS, P.R. A reappraisal of energy supply and demand in 2050. *Institute of Energy Economics*. Disponível em: <<http://eneken.ieej.or.jp/en/outlook>>. Acesso em maio 2003
- BITTENCOURT, P.C.; LEITE, L.F.M.; SBAITE, P.;WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R.; A.; MEDINA,L. Asphalt Binder's Production Through Molecular Distillation, 4 th Enpromer 2005, Costa Verde – RJ.
- BODUSZYNKI, M.M., Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400°F (760°C). *Energy & Fuels*, v. 1 (1), p. 1-11, 1987.
- BOSS, E.A.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R. Palm Oil Carotenoids Extraction: Preparation Process Optimization. *Mechanical & Chemical Engineering Transactions*, v. especi, p. 1-6, 2009.
- BRIGNOLE, E. A., ANDERSEN, P. M., FREDENSLUND, A. Supercritical Fluid Extraction of Alcohols from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, p.254-261, 1987.

- BRIGNOLE, E. A., SKJOLD - JORGENSEN, S., P. M., FREDENSLUND, A. Application of a local composition equation of state to supercritical fluid phase equilibrium problem, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.88, p.801, 1984.
- BRUNNER, G., KREIM, K., Separation of Ethanol from Aqueous Solutions by Gas Extraction. *German Chemical Engineering*, v.9, p.246-250, 1986.
- BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.13, p.283-301, 1998.
- BURYA, Y.G.; YUDIN, I.K.; DECHABO, V.A.; KOSOV, V.I. e ANISIMOV, M.A. Light Scattering Studies of Petroleum Asphaltenes. *Applied Optics*, vol.20 (24), 2001.
- CALEMMMA, V., RAUSA, R. Thermal decomposition behavior and structural characteristics of asphaltenes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40-41, p.569-584, 1997.
- CALLEJAS, M.A. e MARTÍNEZ, M.T. Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 1304-1308, 2000.
- CERVI, G. An Application of Phase Equilibrium Phenomena in the Supercritical Region for Oil Refining at AgipPlas Refinery in Livorno, *European Federation of Chemical Engineers Meeting*, May, 1989.
- CHANG, J., TSUBAKI, N., FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. *Fuel*, v. 80, p. 1639-1643, 2001.
- CHUEH, P. L. and PRAUSNITZ, J. M. Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapour-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum-Gas Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 6, 492-498, 1967.

- CHUEH, P. L. and PRAUSNITZ, J. M. Vapour –Liquid Equilibria at High Pressures. Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures, *AIChE J.*. Deiters, U. K. , v. 13, 1099-1107, 1967.
- CHUNG, K.H., XU, C. HU, Y., WANG, R. Supercritical Fluid Extraction Reveals Resid Properties. *Oil and Gas Journal*, Jan. 20, 1997.
- DEO, M. D., HANSON, F. V. Asphaltene rejection via supercritical-fluid extraction. *Fuel*, v.73, n.9, p.1493-1498, 1994.
- DEO, M. D., HWANG, J. S., HANSON, F.V. The effect of cosolubilizing lighter components on the asphaltene content of heavy oils. *Fuel processing technology*, v. 34, n.32, p.217-228, 1993.
- DEO, M. D., HWANG, J. S., HANSON, F.V. Supercritical fluid extraction of a crude-oil, bitumen-derived liquid and bitumen by carbon-dioxide and propane, *Fuel*, v. 71, n.12, p. 1519-1526, 1992.
- DIAZ, S., GROS, H., BRIGNOLE, E.A. Thermodynamic modeling, synthesis and optimization of extraction – dehydration processes, *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p.2069-2080, 2000.
- ECKERMANN, B. and VOGELPOHL, A. Deasphaltization and Demetalling of Heavy Crude Oils and Distillation Residues with CO₂. *Chemical Engineering and Technology*. v.13, p.258-264, 1990.
- EDMISTER, W. C. Improved Integral Techniques for Petroleum Distillation Calculations. *Ind. Eng. Chem*, 47, 1863.
- EIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v. 1, A359-A371, p.198, 1987.

- ESPINOSA, S.N. Procesamiento Supercritico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización. *Tesis Doctoral en Ingeniería Química*. Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, 2001.
- EVANS, C.L.; XIE, X.S. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Chemical Imaging for Biology and Medicine. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1:883-909. 2008.
- FUNK, E. *Separation of Heavy Oils Using Supercritical Fluids*. ACS National Meeting. Chicago, Il.,1985.
- FURUTA, S., IKAWA, N., FUKUZATO, R., IMANISHI, N. Extraction of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide. *Kagaku Kogaku Jpn.*, v.15, n.3, p.519-525, 1989.
- GAMA, R. Caracterização geoquímica de óleos biodegradados dos campos de Marlim Sul e Roncador, na Bacia de Campos, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2008. 183 p. Dissertação (Mestrado).
- GANI, R., HYTOFT, G., JACKSLAND, C. Design and analysis of supercritical extraction processes, *Applied Thermal Engineering*, v.17, n.8-10, p.889-899, 1997.
- GEARHART, J. A., GARWIN, L., ROSE process improves resid feed. *Hydrocarbon Processing*, v.55, n.5, p.125-128, 1976.
- HEPTINNE, J.C. e BEHAR, E. Thermodynamic Modeling of Petroleum Fluids. *Oil & Gas Science and Technology*. Institut Français du Pétrole. Vol 61 (3), pp. 303-317,2006.

- HIRSCHBERG, A., JONG, L.N.J., SCHIPPER, B.A. E MEIJER, J.G., Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. Society of Petroleum Engineering Journal, pp. 283–293, 1984
- HOLDERBAUM, T. e GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v.70, p.251-265, 1991.
- HOOD, R.L. The Importance of Supercritical Solvent Recovery, Hydrocarbon Technology. *International Quarterly*, London, 94 (4), pp. 45-47, March, 1994.
- HURON, M. J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Solutions. *Fluid Phase Equilib.* v. 3, p. 255, 1979.
- HUTZLER, M.J., SITZER, S., HOLTBERGH P.D., CONTI, J., KENDELL, J.M., KYDES, A.S. Annual Energy Outlook 2003 with projection to 2025, *The United States Energy Information Administration*, DC 205 85, p. 267, 2003.
- HWANG, J., DEO, M. D., HANSON, F. V. Dynamic behavior of supercritical fluid extractions of a crude oil and its vacuum residue. *Fuel*, v.75, n.13, p. 1591-1595, 1995.
- IKAWA, N., NAGASE, Y., TADA, T., FURUTA, S., FUKUZATO, R. Separation Process of Ethanol from Aqueous Solutions using Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, v.83, p.167-174, 2003.
- INOMATA, H., KONDO, A., ARAI, K., SAITO, S. Phase Equilibrium Study of the Separation of Ethanol-Water Solution with Supercritical CO₂. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.23, n.2, p.199-241, 1990.
- Inovação Tecnológica – Parceria Universidade/Empresa. Disponível em: < <http://watson.fapesp.br/PITE/Engenharias/engqui10.htm> >. Acesso em: 13 Julho 2006.

- JOFFE, J.; ZUDKEVITCH, D. Chemical Engineering Programming Symposium. 81, 63, 43, 1970.
- KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C. Polymer Chain of Rotators Equation of State, *Industrial Chemical Engineering Research*, 35, p. 1446-1455, 1996.
- Van KONYNENBURG, P.N.; SCOTT, R.L. Static properties of solutions. *Discussion Faraday Society*, 49, pp. 87–97, 1970
- Van KONYNENBURG, P.N.; SCOTT, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. of the Royal Society (London)* 298, pp. 495–540, 1980.
- LOH, W., MOHAMED, R.S., SANTOS, R.G. *Crude Oil Asphaltenes: Colloidal Aspects*. Taylor and Francis Press, Washington DC, 2007.
- LONG, R.B and SPEIGHT, J.G. *The Composition of Petroleum*. *Petroleum Chemistry and Refining*; Speight, J.G (eds), Taylor & Francis Press, Washington DC, 1999.
- MACIEL FILHO, R., WOLRF MACIEL, M.R. “Aplicação do Processo de Destilação Molecular em Resíduos Pesados e Ultrapesados de Petróleo”. *Relatório Interno, LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP*, 2002.
- MAIR, B. J., FREDERICK, D. R. Composition of Lubricating Oil Portion of Petroleum. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, n.5, p.1062-1068, 1955.
- MANSOORI, G.A. Predicting Retrograde Phenomena and Miscibility Using Equation of State, *Society of Petroleum Engineering, SPE* 19809, 1989.
- MATHIAS, P.M.; COPERMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, 1983.

- McHUGH, M. e KRUKONIS, V., *Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice*, Butterworths, 512 p., 1986.
- MORAES, E. B., VASCONCELOS, C.J.G., MACIEL, M.R.W. Simulation of the Supercritical Extraction Process to Water/Ethanol System using the Commercial process simulator HYSYS. *The fifth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (IChEap-s)*, Florence, May, 20-23, p. 727-730, 2001.
- MORAES, E. B., VASCONCELOS, C.J.G., MACIEL M.R.W. Simulation Optimization of the Supercritical Extraction Process Applied to complex Mixture. *6th World Congress of Chemical Engineering 23-27*, September, Melbourne – Austrália, 2001.
- MORAES, E. B., VASCONCELOS, C.J.G., MACIEL, M.R.W. Simulation Of the Supercritical Extraction Process Applied to Azeotropic Mixture, *IV Encontro Brasileiro de Fluidos Supercriticos*, 9-11 de outubro, Salvador, BA, p 550-554, 2001.
- NAGAHAMA, K., SUZUKI, J., SUZUKI, T. Liquid-liquid equilibria for the supercritical CO₂+ethanol+water system. *International Symposium on Supercritical Fluids*, Nice, France, p.143, 1988.
- NALAWADE, S.P., PICCHIONI, F., JANSSEN, L.P.B.M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in polymer science*, v.31, p.19-43, 2006.
- OH, K.; RING, T.A. e DEO, M.D. Asphaltene Aggregation in Organic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*. V.271, 1, pp. 212-219 2004.
- ORBEY, H. e SANDLER, S. Modeling vapor liquid equilibria Cubic EoS and their mixing rules, Cambridge university press, 1998.

- OVERFIELD, R.E., SHEU, E.Y., SINHA, S.K., LIANG, K.S. Study of Asphaltene Aggregation. *Fuel Science and Technology International*, 7(5-6), 611-624, 1989.
- PENG, D.Y. e ROBINSON D.B. A new Two-constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59, 1976.
- POETTMANN, F. H., DEAN, M.R., Phase behavior of a propane-topped crude oil system-application to solvent extraction calculations. *Chemical Engineering Progress*, v. 45, n.10, p.636-643.
- PRIYANTO, S., MANSOORI, G.A. and SUWONO, A., Measurement of Property Relationships of Nano-Structure Micelles and Coacervates of Asphaltene in a Pure Solvent, *Chemical Engineering Science*, 56, 6933, 2001.
- RAEISSI, S. and PETERS, C.J. Thermodynamic Analysis of the Phenomenon of Double Retrograde Vaporization. *J. Phys. Chem.*, 108, 13771-13776. 2004.
- RAEISSI, S. and PETERS, C.J. Double Retrograde Vaporization in a Multi-Component System: Ethane + Orange Peel Oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 29, 69-75, 2004.
- REDLICH, O.; KWONGg, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev*, 44, 233, 1949.
- REYNOLDS, J.G. Metals and Heteroatoms in Heavy Oils. *Petroleum Chemistry and Refining*; Speight, J.G (eds), Taylor & Francis Press. Washington DC, 1999.
- RINCON, J., CANIZARES, P., GARCIA, M. T., GRACIA, I., Regeneration of used lubricant oil by propane extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n.20, p.4867-4873, 2003.

- ROBSON, G.D., POHL, W. Modern Petroleum Technology, fourth edition, Applied Science Publishers Ltd. , 1973.
- ROGEL, E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 566-574, 2003.
- ROWLINSON, J.S.; SWINTON F. J.; *Liquid and Liquid Mixtures*, 3rd ed., Butterworths: London, 1982.
- SPEAR, R.R.; ROBINSON, R.L.; CHAO, K.C. Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 8, (2), 1969
- SEKI, H. e KUMATA, F. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 980-985, 2000.
- SHEU, E.Y. and STORM, D.A. Colloidal Properties of Asphaltenes in Organic Solvents, in Asphaltenes Fundamentals and Applications, Sheu E.Y. and O.C. Mullins,eds, NY, Plenum Press, 1-52, 1995.
- SHI, T. P., HU, Y-X., XU, Z-M., SU, T., WANG, R-A. Characterizing Petroleum Vacuum Residue by Supercritical Fluid Extraction and Fractionation. *Ind. Eng. Chem.*, v.36, p.3988-3992, 1997.
- SKOOG, D; HOLLER, F.J. e CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. Thopson Brooks e Cole. Sixth Edition. CA, 2006.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5. ed., LTC, 2000.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*. 27, p.1197, 1972.

- SOVOVÁ, H. "Rate of The Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ – I. Modelling of Extraction Curves", **Chem. Eng. Sci.**, Vol. 49, No. 3, 409-414, 1994.
- STREETT, W.B.; SHING, K.S.; GUBBINS, K.E. Fluid Phase Equilibria: Experiments, Computer Simulation and Theory. *Journal of Physical Chemistry*, 87, p. 4573-4585, 1983.
- STRUSZ, O.P., MOJELSKY, T.W. and LOWN, E.M. The Molecular Structure of Asphaltene: an unfolding story. *Fuel*, v.71, 1992.
- STORM, D.A. and SHEU, E.Y. Colloidal Nature of Petroleum Asphaltenes; Asphaltene sans Asphalt, 1; T.F.Yen and G.V. Chilingarian (eds). *Elsevier Science Press*, New York, 1994.
- SUBRAMANIAN, M., HANSON, F. V. Supercritical fluid extraction of bitumens from Utah oil sands. *Fuel Processing Technology*, v.55, n.1, p.35-53, 1998.
- TAKASHIMA, S., SAIKI, K., ARAI, K., SAITO, S. Phase Equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O System. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.19, n.1, p.48-56, 1986.
- TORRES, E. B. de M. Estudo dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A), Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 387 p. Tese (Doutorado).
- TRIGGIA, A. A.; Correia, C. A.; Verotti Filho, C.; Xavier, J. A. D.; Machado, J. C. V.; Thomas, J. E.; Souza Filho, J. E.; Paula, J. L.; De Rossi, N. C. M.; Pitombo, N. E. S.; Melo Gouvea, P. C. V.; Carvalho, R.S.; Barragem, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciencia, 2^a Edição, Rio De Janeiro, 2001.

- TWO, C.H.; SIM, W.D.; TASSONE, V. Getting a Handle on Advanced Cubic Equations of State. *Measurement and Control*. CEP Magazine, 2002.
- Uopll, 2003, UPO/FWUSA "Solvent Deasphalting Process", <http://www.uop.com> -RCRA § 3007, 1992, "Survey of the Petroleum Refining Industry Database"
- van der WAALS, J. D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. Elsevier, Amsterdam, 1891.
- VIDAL, J. Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of State. *Chemical Engineering Science*. (33), p. 787 – 791, 1978.
- WAINTRAUB, S.; FONSECA, C.N.; Soares, G. M.G and Campagnolo, E.A., Conversion of a Deasphalting Unit For Use In The Process Of Supercritical Solvent Recovery. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol.17, n.3, 2000.
- WANG, J. e ANTHONY, .E.J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 157-162, 2003.
- WATT, M.R.; ROUSSIS, S.G. Practical Advances in Petroleum Processing. vol. 1, Chap. 3: Crude Assay. P. 103-112. Springer, 2006.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of State for the Calculation of Fluid Phase Equilibria. *AIChE J*, 46, 169, 2000.
- WIEHE, I.A. A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2447-2454, 1993.
- WIEHE, I.A. A Solvent Resid Phase Diagram for Tracking Resid Conversion. *Ind. Eng. Chem. Res.*v.31, n.2, 531-536, 1992.

- WILSON, R.E.; KEITH, P.C.; HAYLETT, R.E. Liquid-propane Use in Dewaxing, Deasphalting, and refining heavy oils. *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1065, 1933.
- WU, J.; PRAUSNITZ, J.M. Molecular Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria, *AIChE Journal*, Vol. 44, n 5, 1998.
- XU, C.; GEU, J.; ZHAO, S. and LIN, S. Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. *Fuel*. v.84, p.669-674, 2005.
- YARBOROUGH, L. Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids. *ACS Adv. Chem. Ser.* 182, 385, 1979.
- YEN, T.F., WU, W.H., and CHILINGAR, G.V., A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance; *Energy Source*, v.7, n.3, 275-304, 1984.
- YEN, T.F. The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. *Fuel Science and Technology International*, 10, 4-6, 723-733, 1992.
- YUDIN, I.K. e ANISIMOV, M.A. Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in crude Oils and Hydrocarbon Solutions, Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics, 439-468, 2007.
- ZHANG, L. e GREENFIELD, M.L. Molecular Orientation in Model of Asphalts Using Molecular Simulation. *Energy & Fuels*, 21, 2007.
- ZHAO, S. Q., XU, Z. M., XU, C. M., CHUNG, K. H., WANG, R. Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF. *Fuel*, v. 84, n.6, p. 635-645, 2005.
- ZHAO, S.; WANG, R. and LIN, S. High-Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. *Petroleum Science and Technology*. v.24, p.297-318, 2005.

- ZOU, X. Selective Removal of Inorganic fine Solids, Heavy Metals and Sulfur from Bitumen/Heavy Oils. *Ph.D. Thesis*, University of Toronto, Toronto, 2003.
- ZUDKEVITCH, D.; JOFFE, J. Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State. *AIChE J*, 16, 112, 1967.

Anexo I

A seguir será apresentada a documentação referente à planta piloto, fornecida pela empresa Autic®. A documentação inclui: o diagrama da planta piloto, com a especificação de todas as válvulas, operações unitária, controladores e medidores (Figura I.1) e os testes de pressão conduzidos nos vasos extrator e separador, feitos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

O material enviado ficará à disposição do Cliente por 30 dias. Após este prazo, ele será descartado.

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 954 058-203

CLIENTE: Autic Automação e Instrumentação Industrial Ltda.
Av. Rosa Belloto Grande, 584
13 023-130 - Campinas - SP

NATUREZA DO TRABALHO: Ensaio de pressão hidrostática

REFERÊNCIA: Mensagem Eletrônica de 20.03.2007
Orçamento CINTEQ/LEME 3968/07 de 19.03.2007

1 MATERIAL

Uma coluna de pressão de aço, composta por um cilindro com aproximadamente 137 mm de diâmetro externo e 665 mm de altura, dotado de furo com rosca em uma das extremidades e uma tampa dotada de furo com rosca presa no cilindro por meio de oito parafusos de cabeça cilíndrica com sextavado interno, declarada pelo Cliente: "coluna 3 000 ml, 700 bar", numerada EM-077/07-1 neste Laboratório.

2 MÉTODO UTILIZADO**2.1 Equipamento utilizado**

- Manômetro: MAN-23
Validade da Calibração: 02.2008
Certificado IPT: 77 585-101 (RBC-010)
- Termômetro: TER-02
Validade da Calibração: 08.2007
Certificado IPT: 44 450 (RBC-070)

2.2 Norma utilizada

Procedimento de ensaio CINTEQ-LEME-PE-EM 002 Rev. 2.

2.3 Ensaio

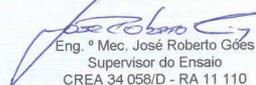
A coluna foi preenchida com água à temperatura ambiente de (26 ± 2) °C, conectada à máquina de ensaio e submetida à pressão hidrostática interna de $(51,0 \pm 1,0)$ MPa por um período de três minutos.

3 RESULTADO

A coluna não apresentou exsudação, vazamento, deformação visível nem ruptura durante o ensaio.

São Paulo, 27 de março de 2007.

**CENTRO DE INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS
E EQUIPAMENTOS**
Laboratório de Equipamentos Mecânicos e Estruturas


Eng.º Mec. José Roberto Góes
Supervisor do Ensaio
CREA 34 058/D - RA 11 110

**CENTRO DE INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS
E EQUIPAMENTOS**
Laboratório de Equipamentos Mecânicos e Estruturas


Eng.º Mestre Osvaldo Jentil Katano
Responsável pelo Laboratório
CREA nº 59850/D - RE nº 4531.0

EQUIPE TÉCNICA

Técnico Flávio Gonçalves da Costa
Técnico Nelson Mendes

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

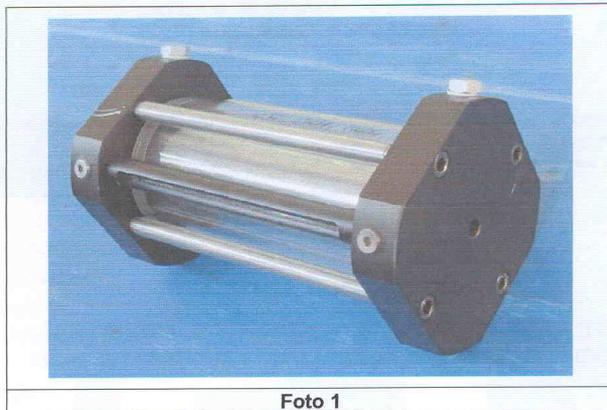


Foto 1

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

O material enviado ficará à disposição do Cliente por 30 dias. Após este prazo, ele será descartado.

RELATÓRIO DE ENSAIO N° 954 059-203

CLIENTE: Autic Automação e Instrumentação Industrial Ltda.
Av. Rosa Beloto Grande, 584
13 023-130 - Campinas - SP

NATUREZA DO TRABALHO: Ensaio de pressão hidrostática

REFERÊNCIA: Mensagem Eletrônica de 20.03.2007
Orçamento CINTEQ/LEME 3968/07 de 19.03.2007

1 MATERIAL

Uma coluna de pressão, composta por um cilindro metálico, duas tampas dotadas cada uma de três furos com rosca, quatro tirantes de aço presos nas tampas por meio de parafusos de cabeça cilíndrica com sextavado interno, um visor de nível graduado e uma camisa não metálica externa transparente, com aproximadamente 290 mm de altura, conforme mostrado na foto 1 do Anexo A, declarada pelo Cliente: "coluna 200 ml, 20 bar", numerada EM-077/07-2 neste Laboratório.

2 MÉTODO UTILIZADO**2.1 Equipamento utilizado**

- Manômetro: MAN-18
Validade da Calibração: 01.2008
Certificado IPT: 76 488-101 (RBC-010)
- Termômetro: TER-02
Validade da Calibração: 08.2007
Certificado IPT: 44 450 (RBC-070)

2.2 Norma utilizada

Procedimento de ensaio CINTEQ-LEME-PE-EM 002 Rev. 2.

2.3 Ensaio

A coluna, com exceção da camisa, foi preenchida com água à temperatura ambiente de (26 ± 2) °C, conectada à máquina de ensaio e submetida à pressão hidrostática interna de $(2,03 \pm 0,03)$ MPa por um período de dez minutos.

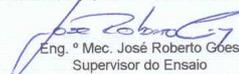
3 RESULTADO

A coluna não apresentou exsudação, vazamento, deformação visível nem ruptura durante o ensaio.

4 ANEXO

Anexo A - 1 foto 1 página.

**CENTRO DE INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS
E EQUIPAMENTOS**
Laboratório de Equipamentos Mecânicos e Estruturas


Eng.º Mec. José Roberto Goes
Supervisor do Ensaio
CREA 34 058/D - RA 11 110

EQUIPE TÉCNICA

Técnico Flávio Gonçalves da Costa
Técnico Nelson Mendes

São Paulo, 27 de março de 2007.
**CENTRO DE INTEGRIDADE DE ESTRUTURAS
E EQUIPAMENTOS**
Laboratório de Equipamentos Mecânicos e Estruturas


Eng.º Mestre Osvaldo Jeniti Katano
Responsável pelo Laboratório
CREA n° 59850/D - RE n° 4531.0

Os resultados apresentados neste documento têm significação restrita e se aplicam somente ao item ensaiado ou calibrado. Este documento não dá direito ao uso do nome ou da marca IPT, para quaisquer fins, sob pena de indenização. A reprodução deste documento só poderá ser feita integralmente, sem nenhuma alteração.

Anexo II

A seguir serão apresentadas as funções de correlação obtidas nos experimentos de espalhamento de luz dinâmica, para todos os experimentos realizados e cujos resultados foram utilizados e apresentados para a análise da cinética de agregação dos asfaltenos em solventes orgânicos.

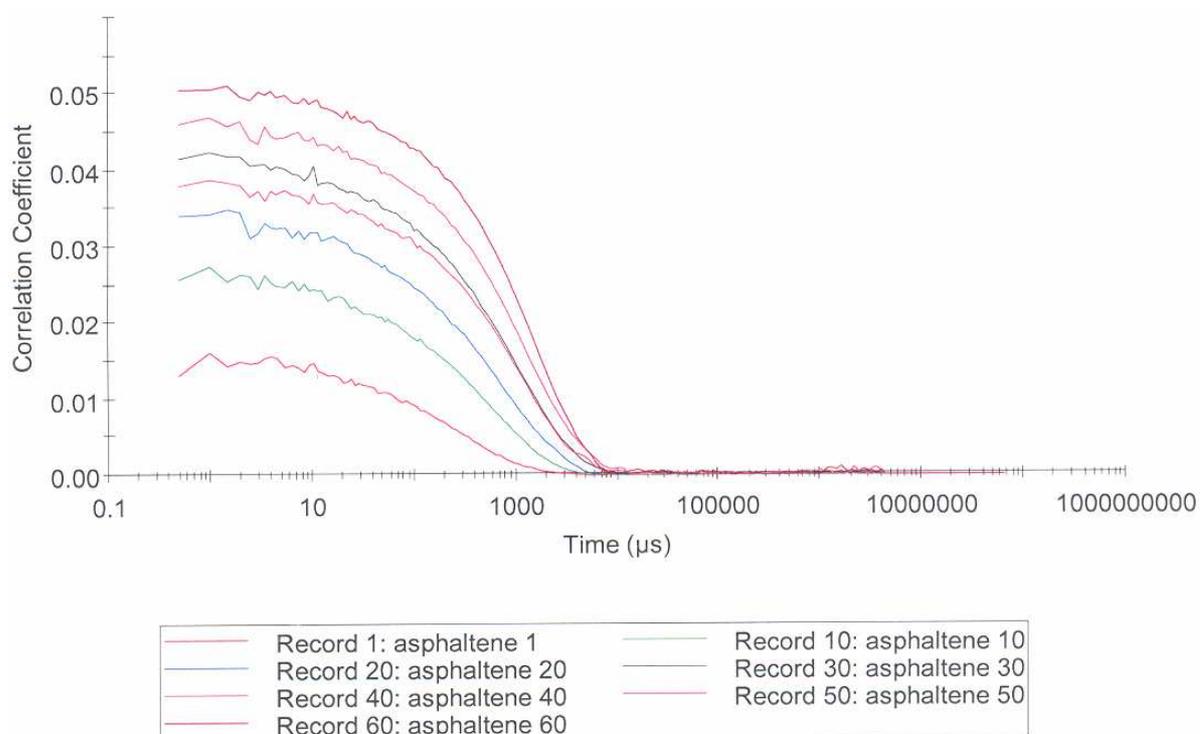


Figura II.1: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 25°C.

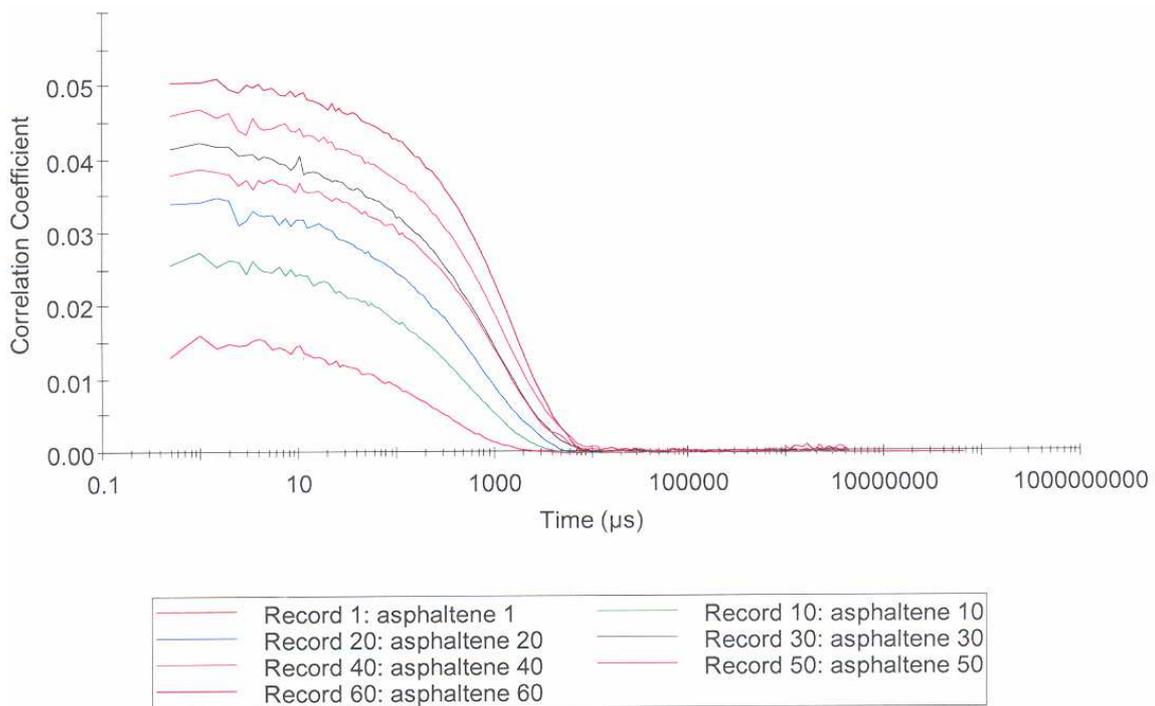


Figura II.2: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 25°C.

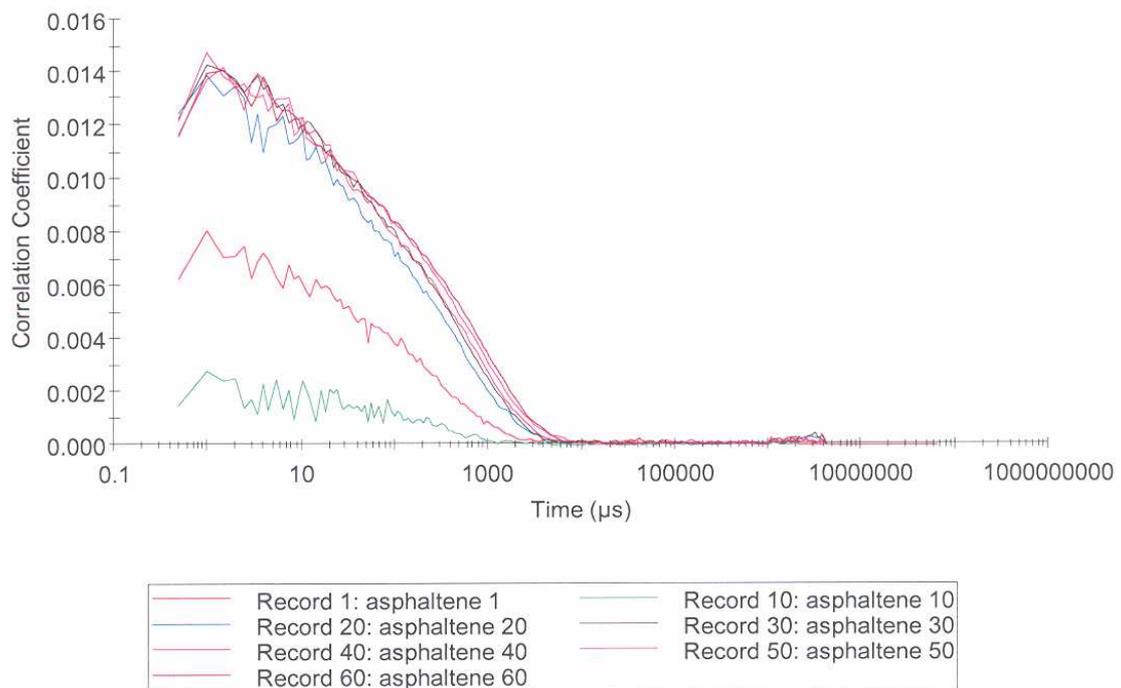


Figura II.3: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 25°C.

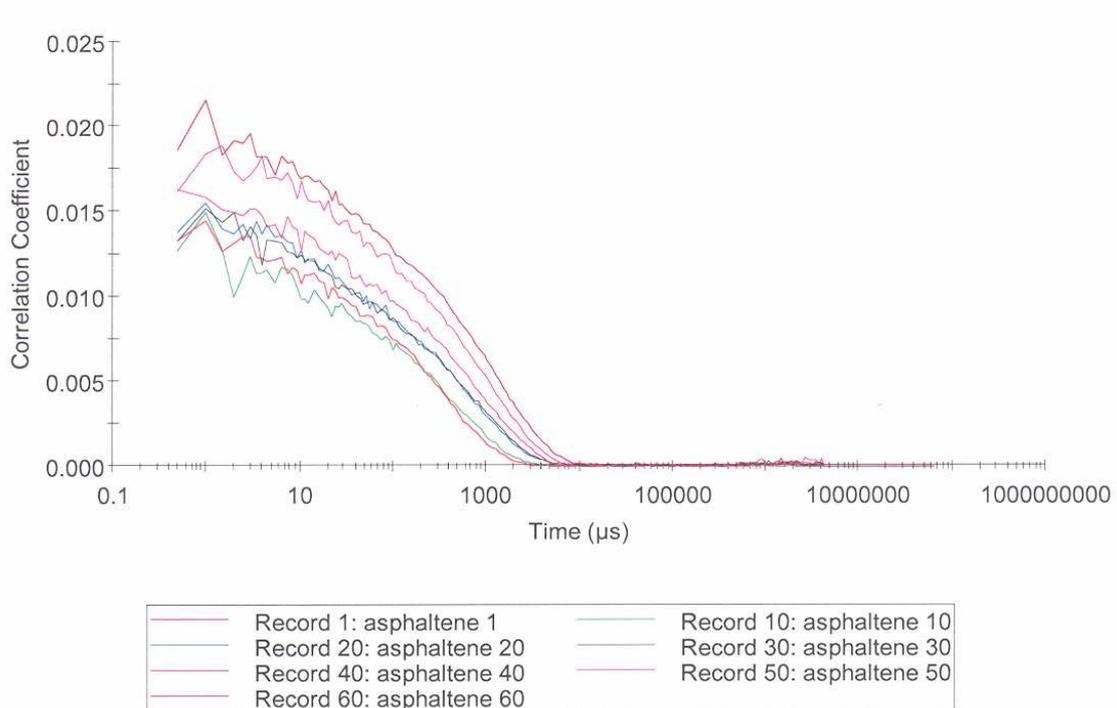


Figura II.4: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 25°C.

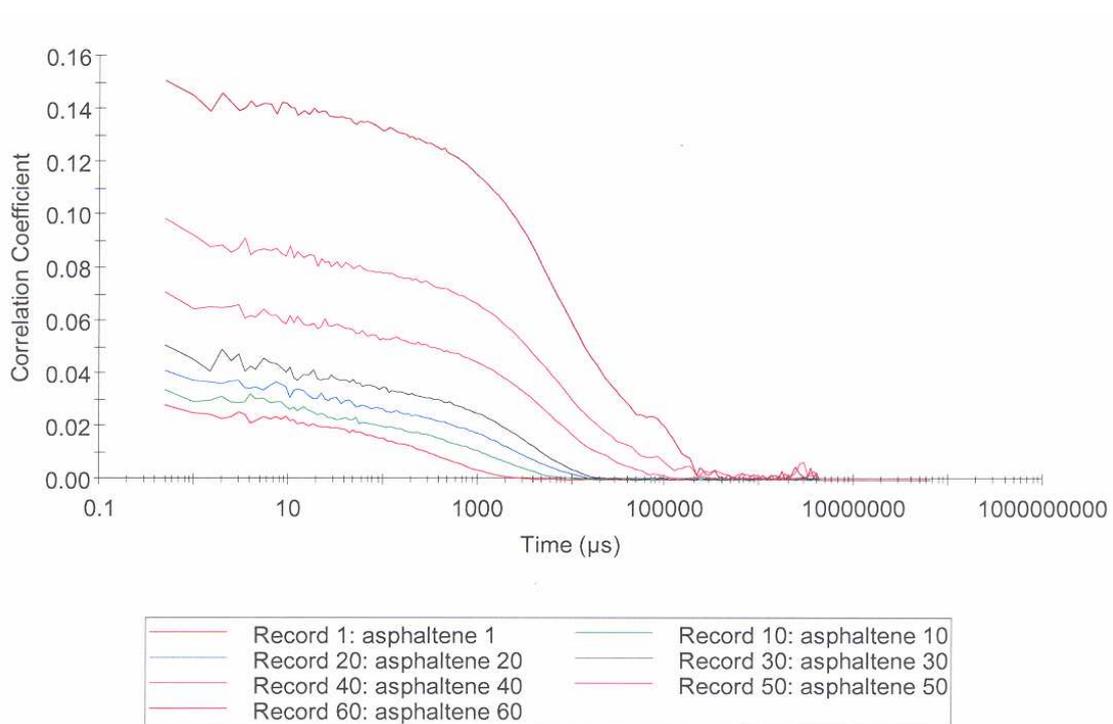


Figura II.5: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 25°C.

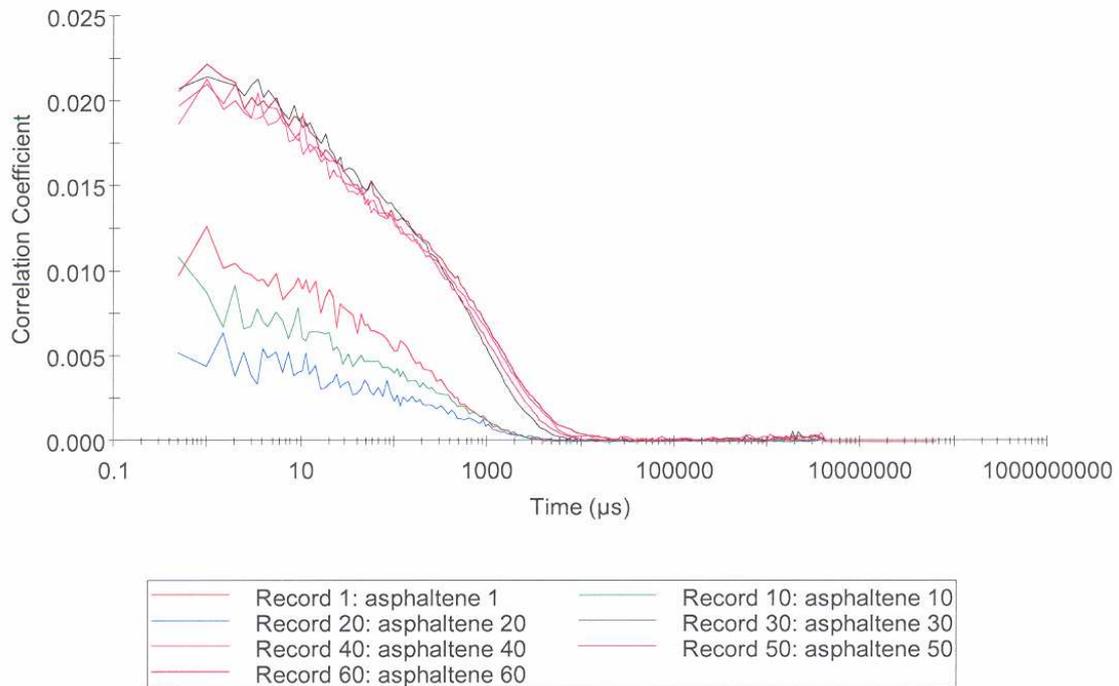


Figura II.6: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 25°C.

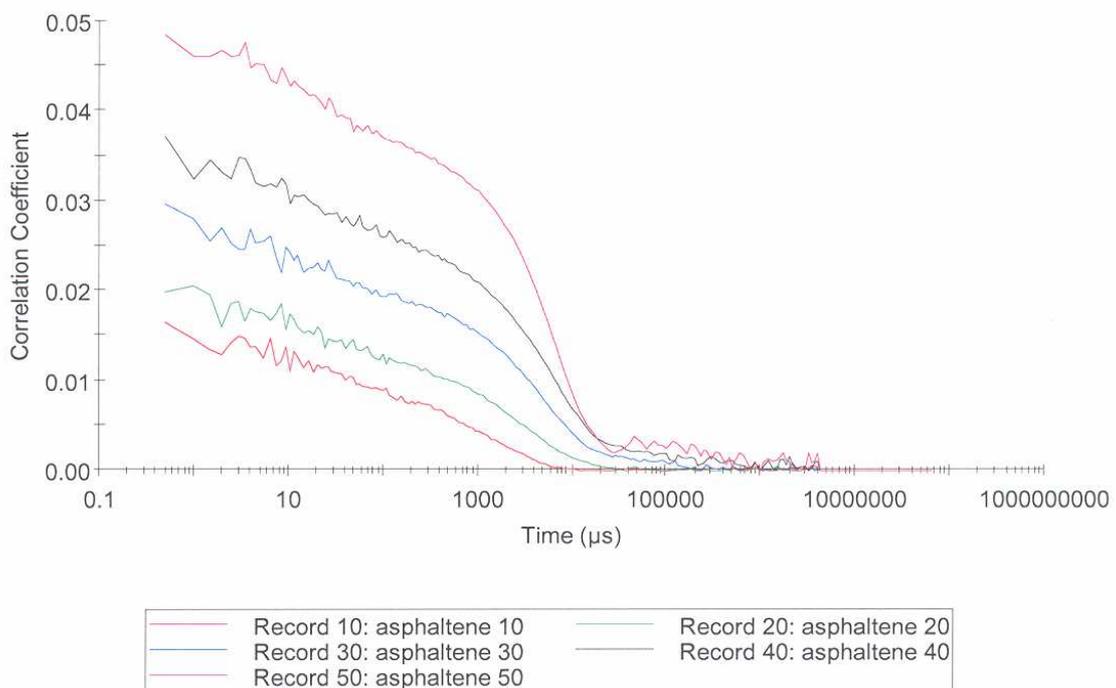


Figura II.7: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 25°C.

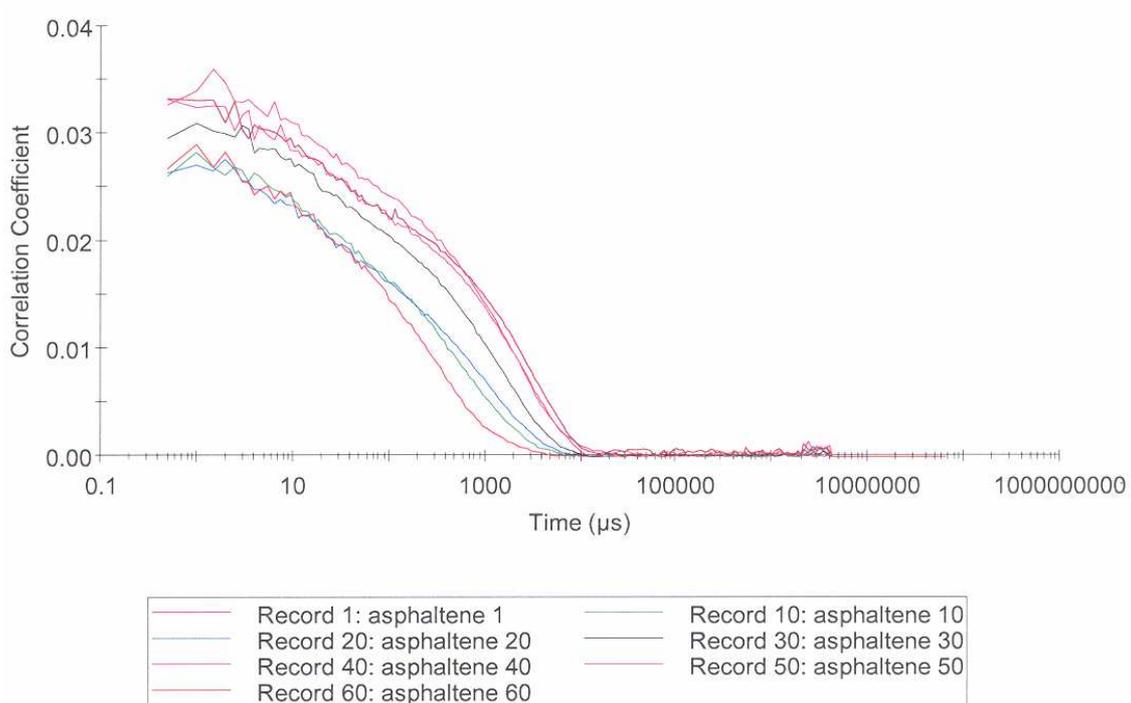


Figura II.8: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 30°C.

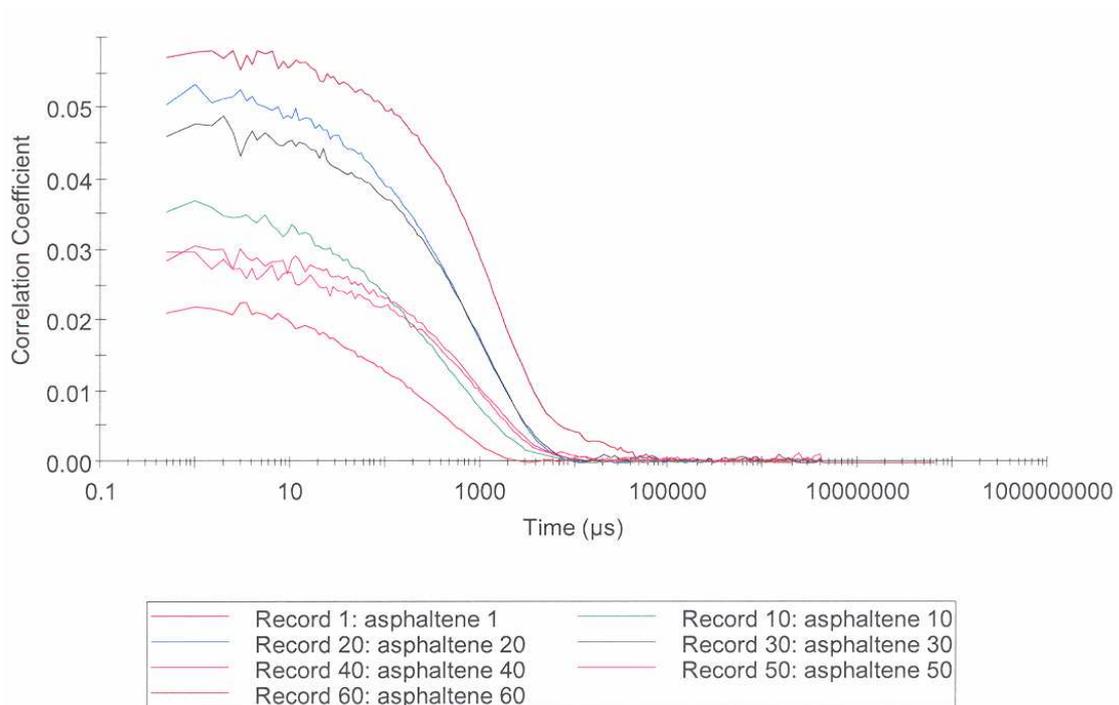


Figura II.9: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 30°C.

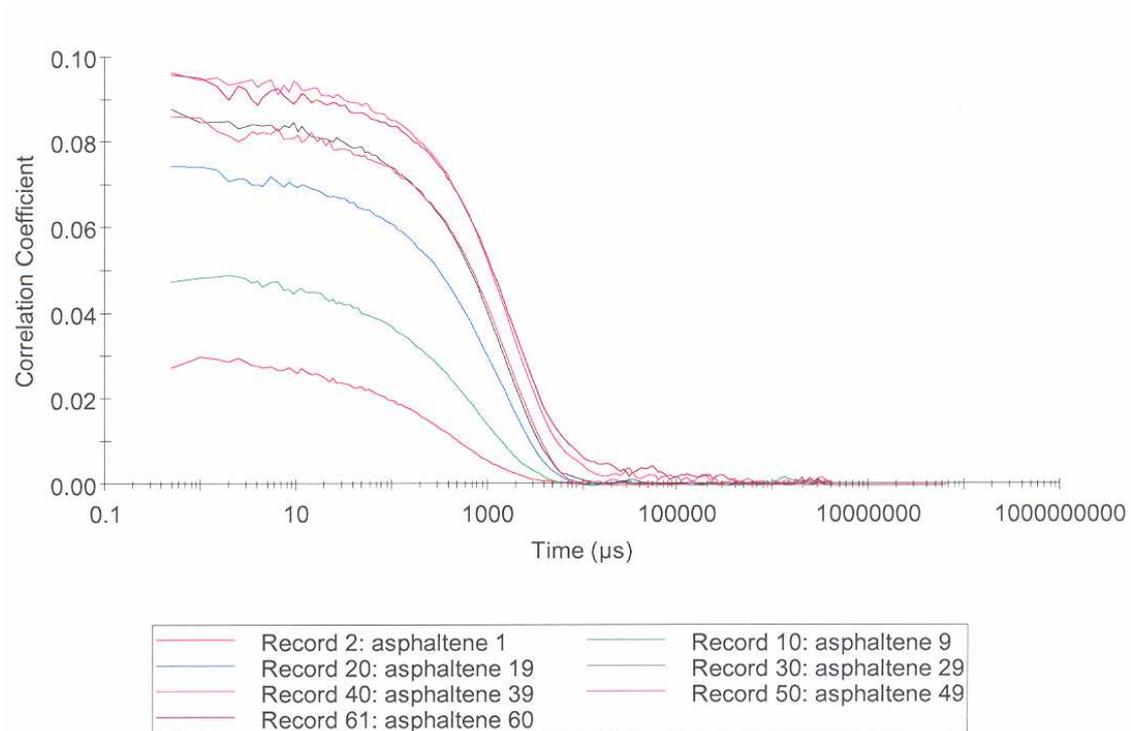


Figura II.10: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 30°C.

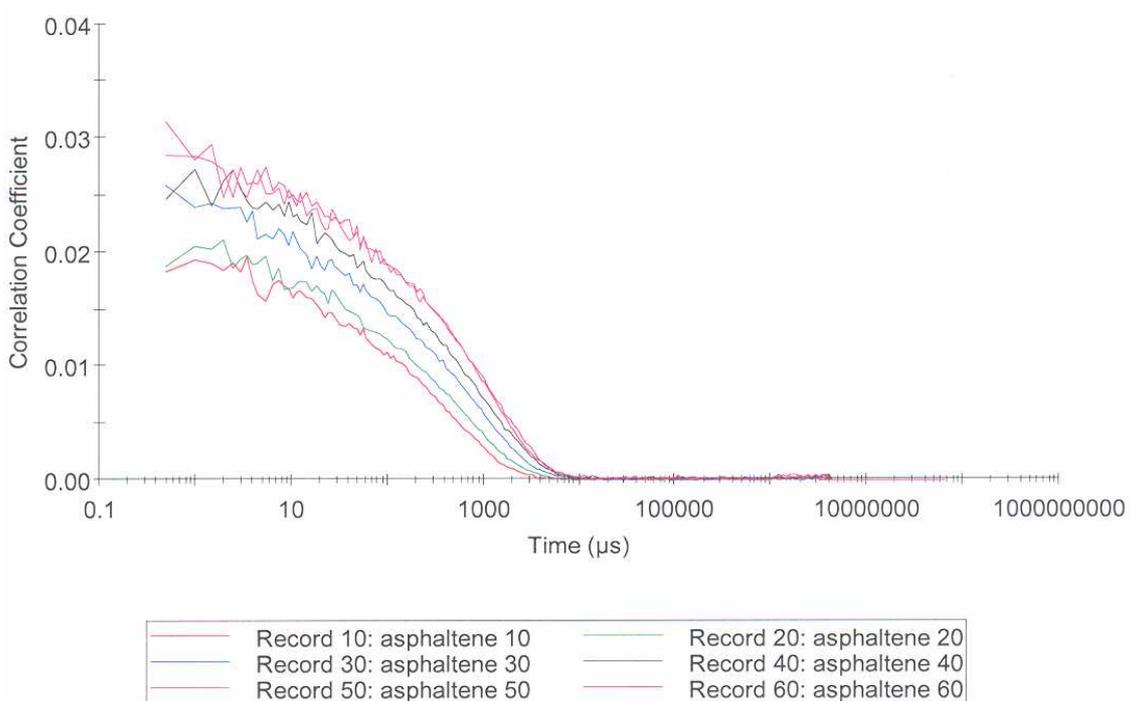


Figura II.11: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 30°C.

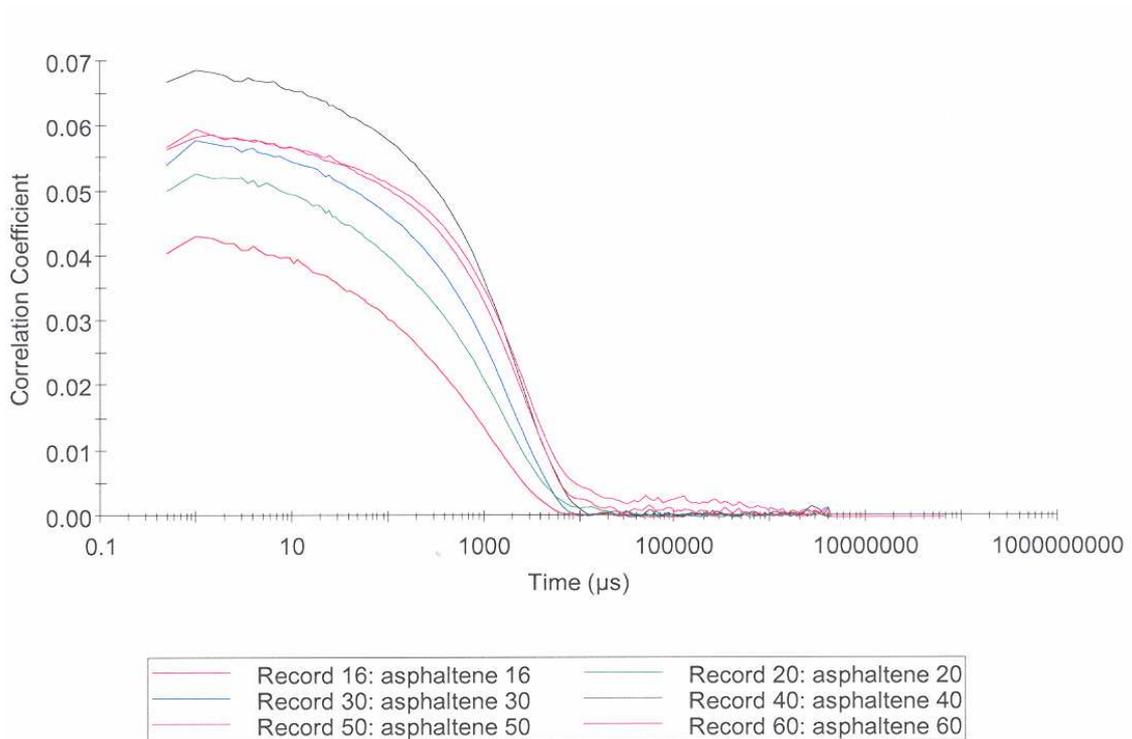


Figura II.12: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 30°C.

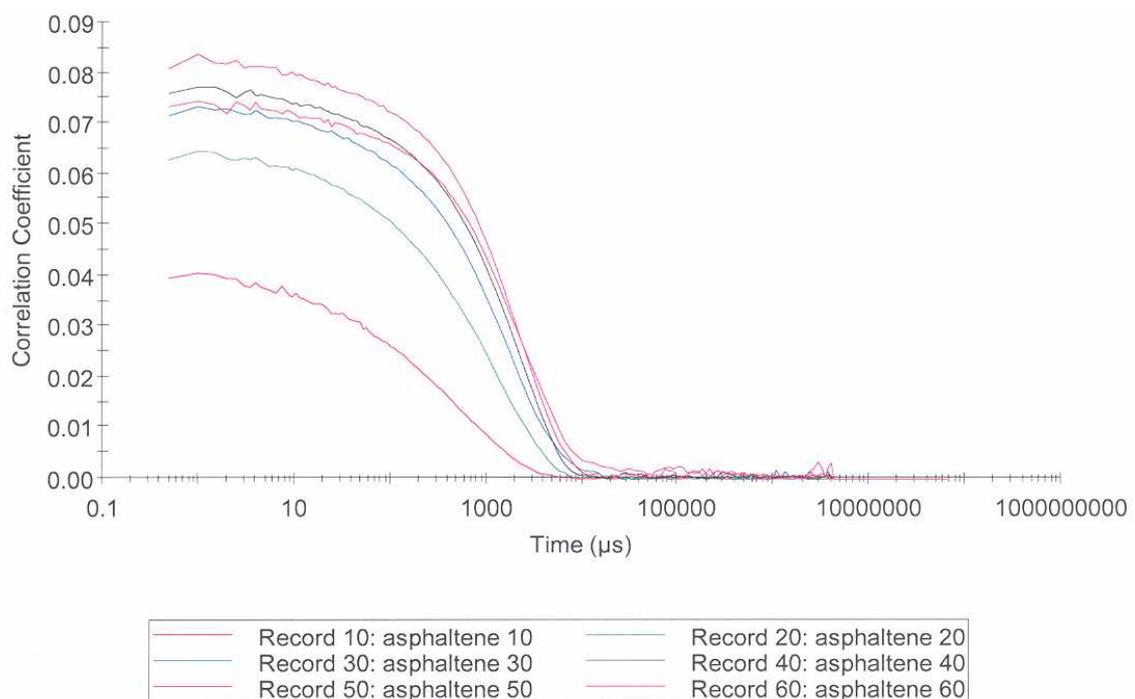


Figura II.13: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 30°C.

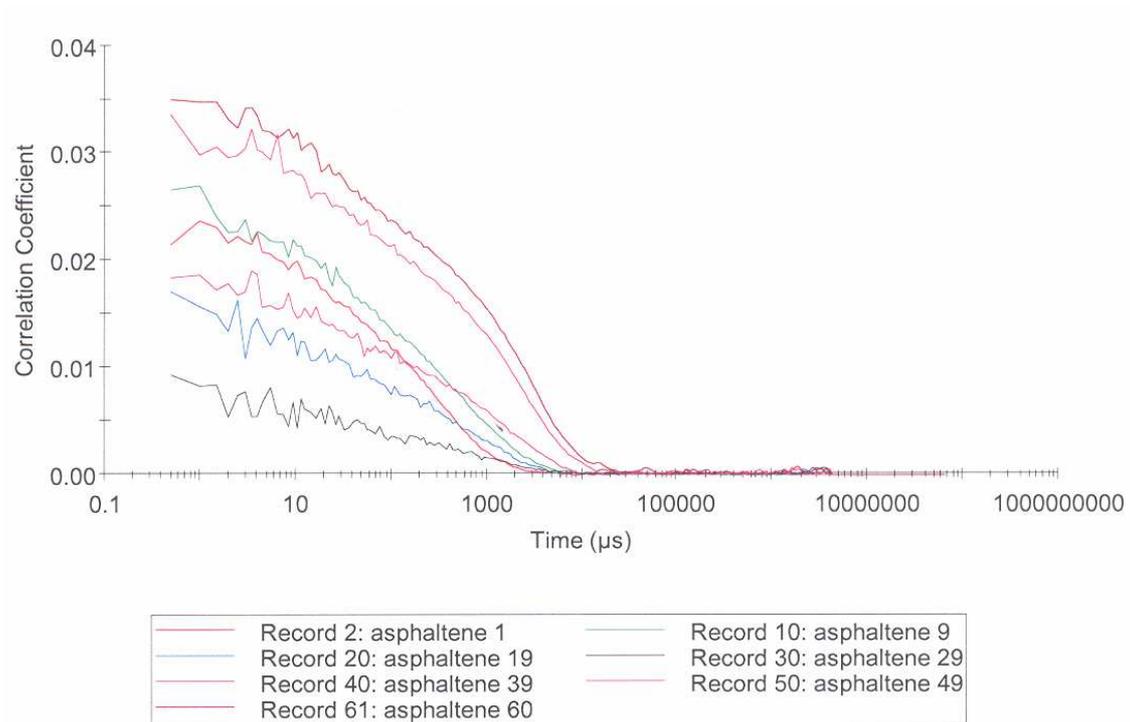


Figura II.14: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 30°C.

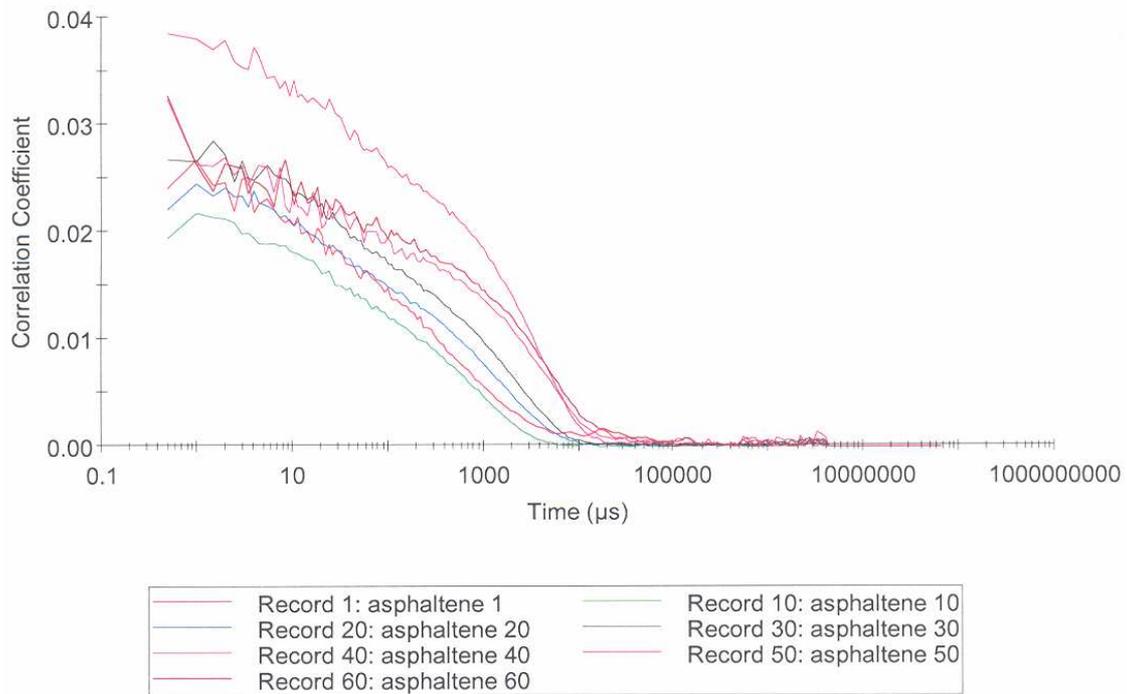


Figura II.15: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 30°C.

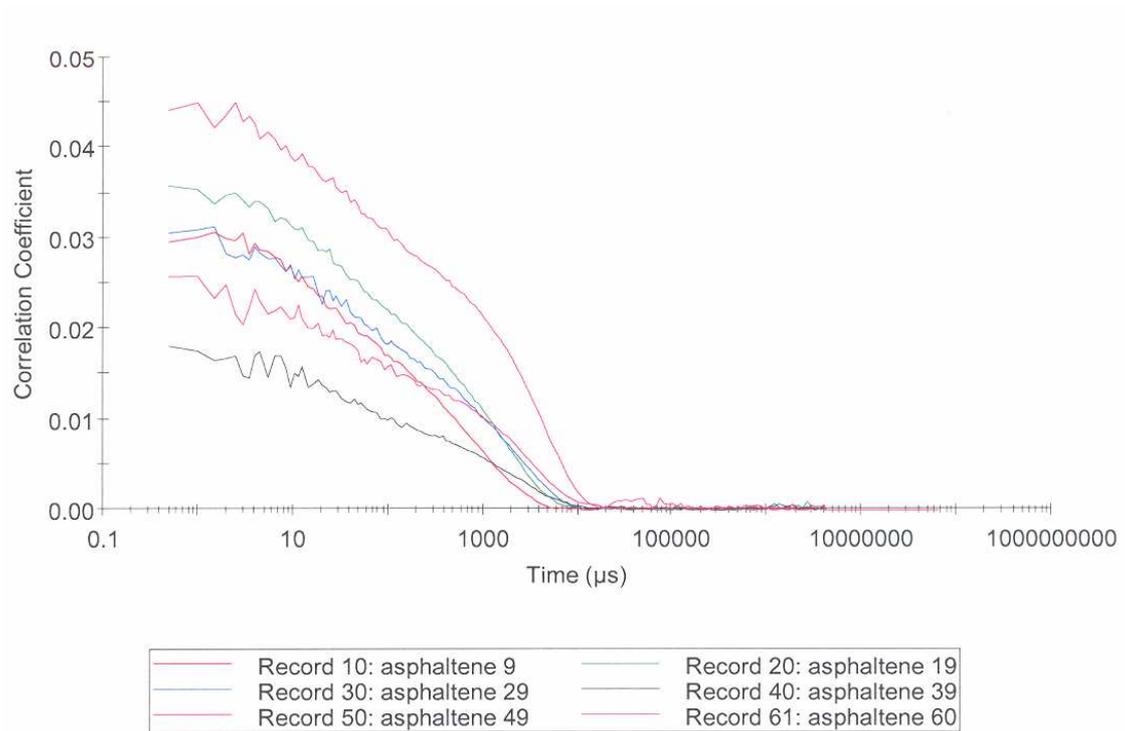


Figura II.16: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 30°C.

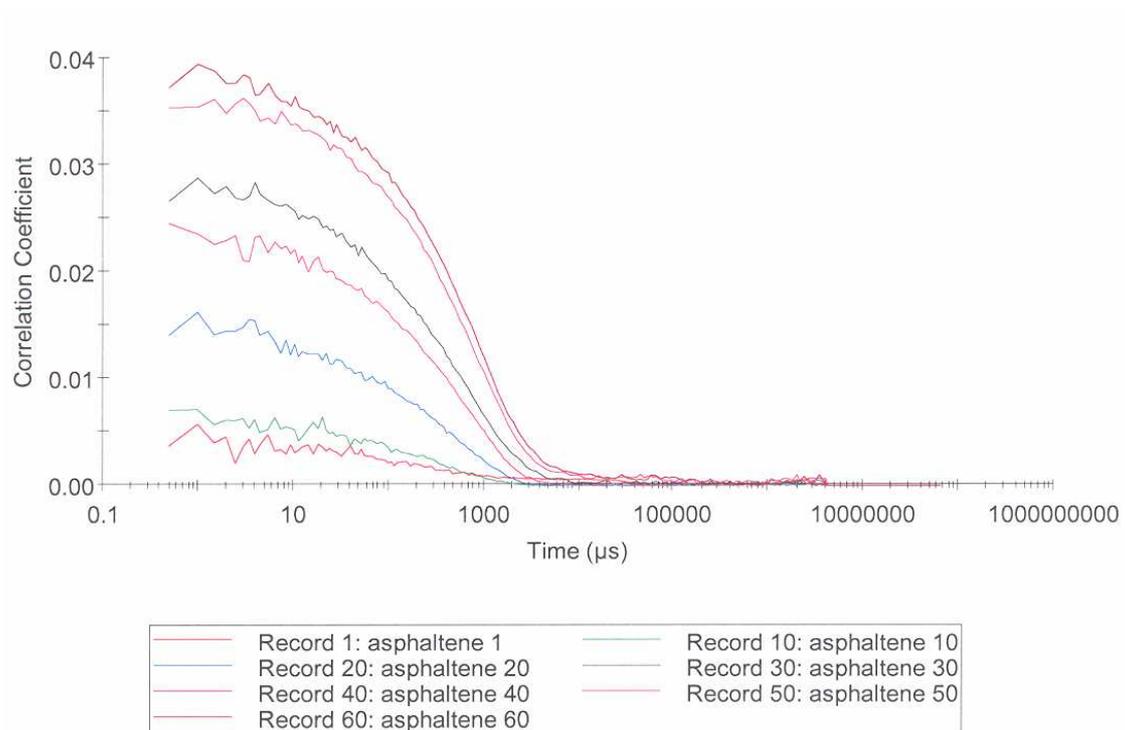


Figura II.17: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 40°C.

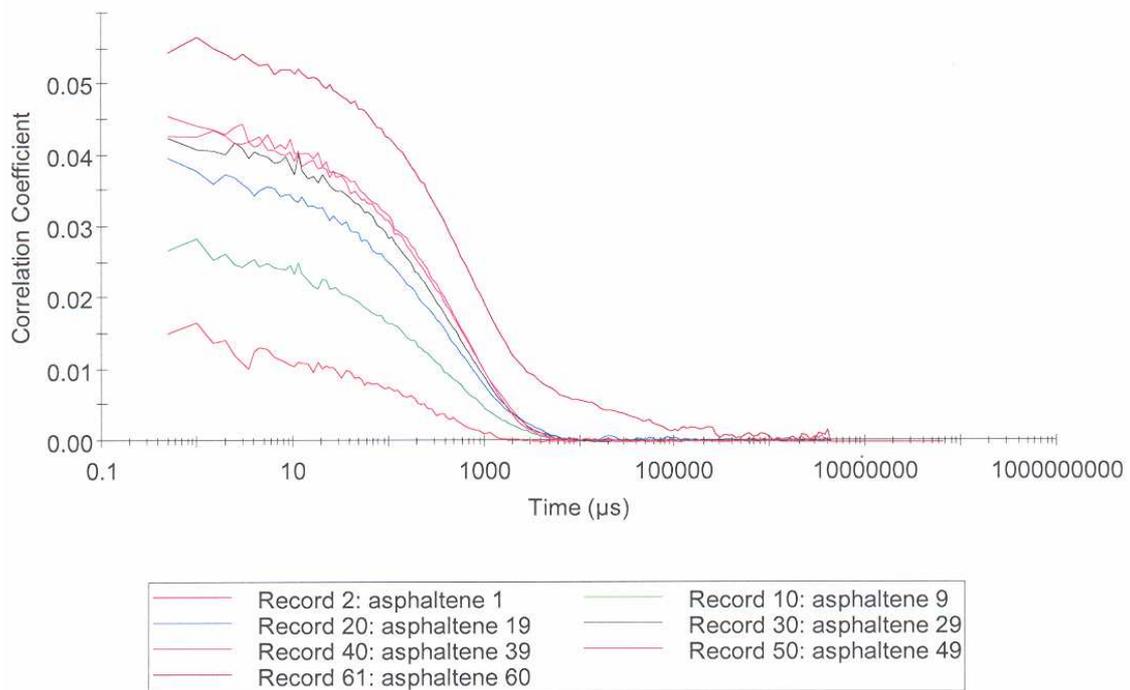


Figura II.18: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 40°C.

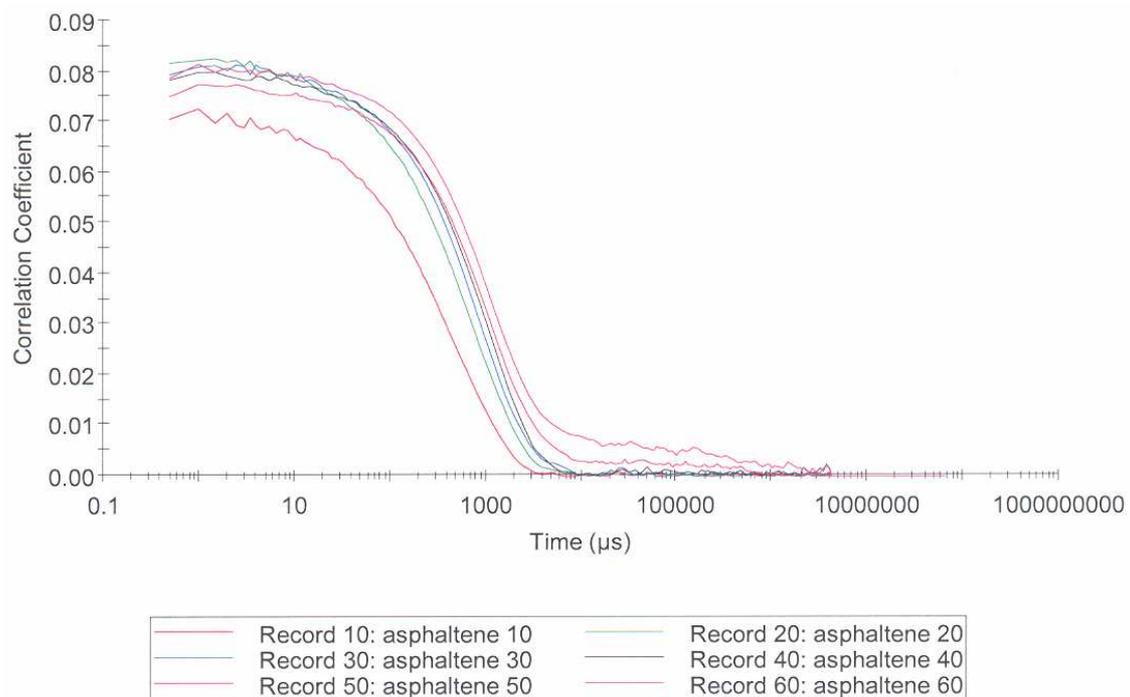


Figura II.19: Função de Correlação com o tempo para amostra 0,5 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 40°C.

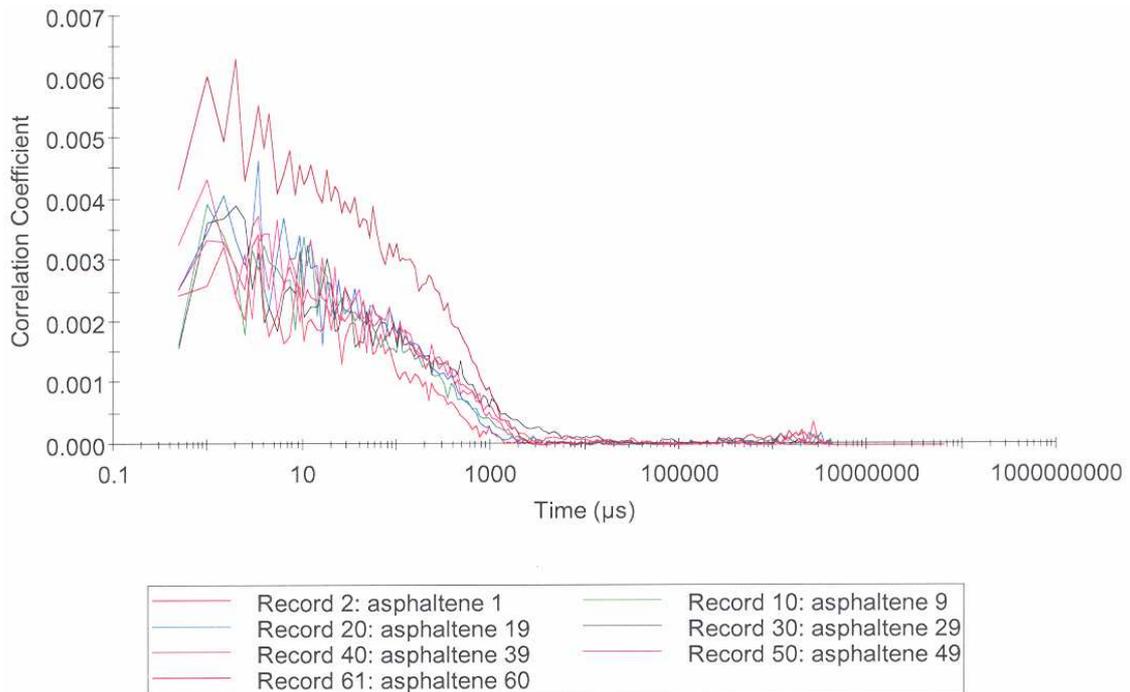


Figura II.20: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 75 Tolueno/25 Heptano (% em volume) a 40°C.

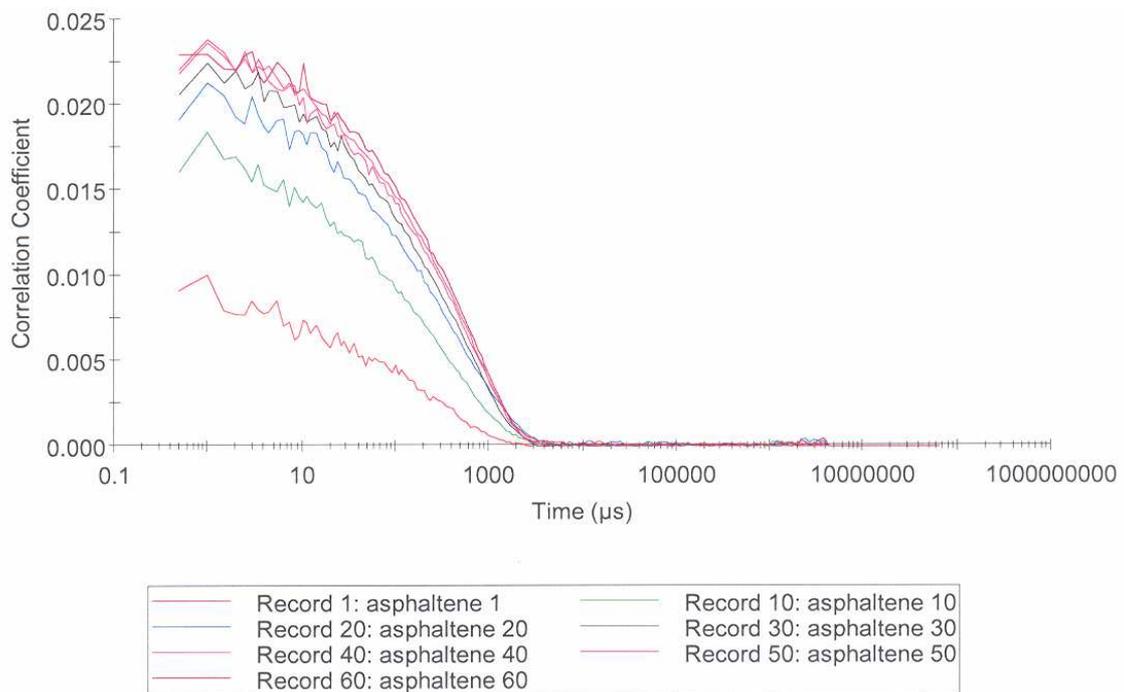


Figura II.21: Função de Correlação com o tempo para amostra 1,0 g/L de asfaltenos e 70 Tolueno/30 Heptano (% em volume) a 40°C.

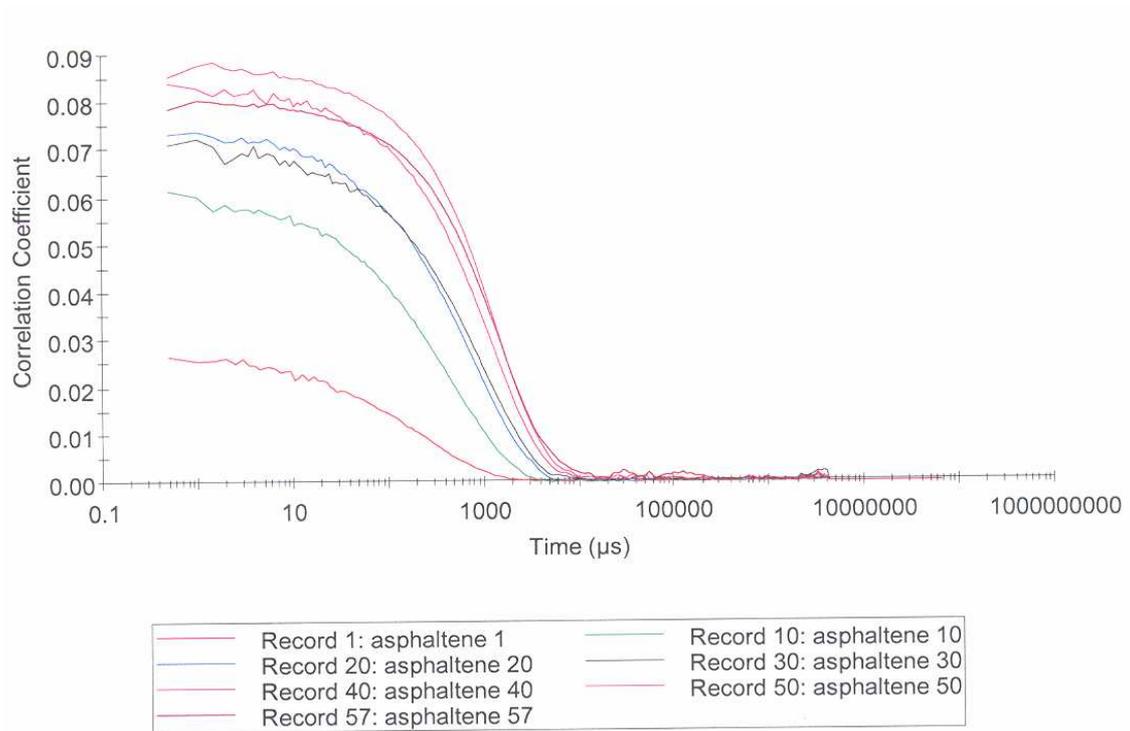


Figura II.22: Função de Correlação com o tempo para amostra 5,0 g/L de asfaltenos e 80 Tolueno/20 Heptano (% em volume) a 40°C.