



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

Oscar Javier Celis Ariza

***Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e
ultra - pesados de petróleo utilizando radiação laser***

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2008



UNICAMP

Oscar Javier Celis Ariza

Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra - pesados de petróleo utilizando radiação laser

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos
Químicos

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Orientador

Dr. André Jardini Munhoz
Co-Orientador

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas - São Paulo
Dezembro de 2008**

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

C33a Celis Ariza, Oscar Javier
Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra - pesados de petróleo utilizando radiação laser / Oscar Javier Celis Ariza. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, André Jardini Munhoz.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Craqueamento. 2. Raios laser. 3. Físico-química. 4. Petróleo - Resíduos. 5. Calorimetria. I. Maciel Filho, Rubens. II. Jardini Munhoz, André. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Evaluation of thermal cracking process of heavy and ultra heavy oil using laser of CO₂

Palavras-chave em Inglês: Thermal cracking, Laser of CO₂, physical - chemical, petroleum residue , Calorimetry

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcos de Freitas Sugaya , Marco Antônio Fiori Scarparo

Data da defesa: 10/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Óscar Javier Celis Ariza e aprovada em
10 de dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

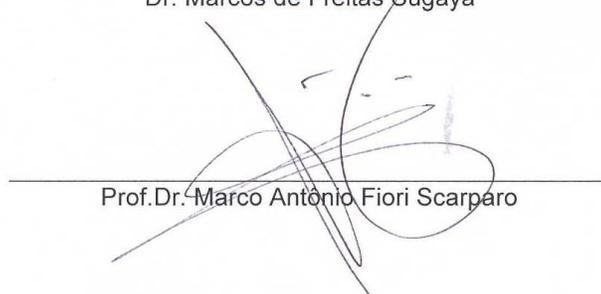


Prof. Rubens Maciel Filho

Orientador

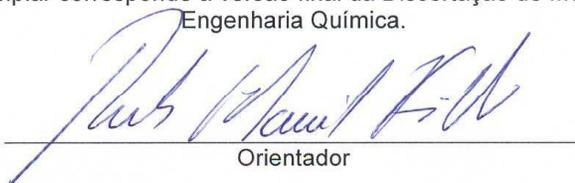


Dr. Marcos de Freitas Sugaya



Prof. Dr. Marco Antonio Fiori Scarparo

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


Orientador

.....
Aos meus pais, Gonzalo e Mery

.....
Ao meus irmãos, Jinet, Sergio e Paula Juliana

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser aquela luz de esperança que sempre esta em meu caminho brindando amor e paz.

A minha família por estar presente sempre em todos os momentos da minha vida dando apoio e compreensão.

Ao Prof. Dr Rubens Maciel Filho e a Prof. Dr^a Maria Regina Wolf Maciel pela experiência e conhecimento transmitido, pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e pela segurança e apoio nos momentos que precisei.

Ao Dr. André Luiz Jardini Munhoz, que com sua visão e experiência, me ajudou na realização do projeto.

À CEPETRO e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Brasil), pelas bolsas de estudo outorgadas.

Aos meus amigos e colegas dos laboratórios LDPS e LOPCA pelo apoio e contribuição, e principalmente, pela amizade.

Aos meus grandes amigos, Natalia, Luisa, José, Rafael, Rafinha, Laura, Carolina e Julie, que mais que amigos são uma família para mim, obrigado por sempre estar ai com um grande sorriso de alegria.

Aos professores e funcionários da UNICAMP, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esta dissertação tem como foco estudar e propor um procedimento alternativo de craqueamento térmico de resíduos de petróleos pesados e ultra pesados por radiação laser. As principais vantagens dessa técnica estão relacionadas com a economia e a praticidade obtidas nas atividades de refino de petróleo, ao se tornar desnecessário, por exemplo, o uso de catalisadores e de grandes fornalhas nas etapas de craqueamento, reduzindo os altos custos operacionais típicos desses processos.

A técnica proposta consistiu na utilização de um sistema laser de CO₂ e *scanner* óptico de varredura. Assim, gerou-se um laser o qual foi incidido diretamente no resíduo de petróleo, fornecendo à amostra uma energia térmica suficiente para ocorrer o rompimento das cadeias dos hidrocarbonetos.

Inicialmente, para se definir as condições de processo, os resíduos pesados e ultra pesados obtidos da destilação molecular tiveram suas propriedades físico-químicas (condutividade térmica (k), profundidade de absorção(δ), densidade (ρ), peso molecular (PM)) e térmicas (capacidade calorífica (C_p), entalpia (H) e temperatura de craqueamento (T_{crack})) caracterizadas, sendo estas últimas determinadas através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A caracterização química dos hidrocarbonetos presentes antes e depois da irradiação foi feita num sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG/EM), com uma prévia separação das frações parafínicas com o uso de coluna cromatográfica aberta.

Uma condição experimental de irradiação utilizada consistiu na operação do laser de CO₂ a uma potência de 25W e a uma velocidade de varredura de 1595 mm/s sob a superfície dos resíduos ultra pesados produzindo um aumento em hidrocarbonetos característicos em C₈ – C₁₀, sendo a maioria identificada como frações aromáticas (etilbenzeno, σ -xileno e ρ -xileno). Além disso, composto de hidrocarbonetos C₂₅ – C₃₆ foram produzidos nos resíduos com maior peso molecular.

Com as propriedades ópticas, térmicas e físico-químicas das amostras determinadas, desenvolveu-se para este processo um modelo matemático determinístico, cujas equações foram resolvidas pela técnica de elementos finitos, através do uso do software ANSYS. Os resultados de simulação juntamente com os dados experimentais permitiram identificar para a condição de irradiação estudada o comportamento térmico (transferência de calor) e as reações de craqueamento, tornando possível a estimativa da seletividade dos produtos obtidos após a incidência do laser.

Palavras Chaves: Craqueamento térmico, Laser de CO₂, Caracterização físico-química, Resíduos de petróleo, Calorimetria diferencial de varredura (DSC), Cromatografia Gasosa (CG/EM).

ABSTRACT

This dissertation focuses on studying and proposing an alternative procedure for the thermal cracking of heavy and ultra heavy oil residue fractions by the use of laser radiation. The main advantages to that technique include and a better operation with cost-savings, since no catalysts or big furnaces are needed, decreasing then the high costs intrinsic to the oil cracking processes.

The proposed technique consisted in the use of a CO₂ laser and an optical scanner system. The laser beam was focused directly on the oil residue and the supplied energy was enough to break thermally the hydrocarbon molecules.

With the purpose of setting the operational conditions of the laser incidence, the heavy and ultra heavy oil residues obtained from molecular distillation had their physical-chemical (thermal conductivity(k), absorption depth(δ), density(ρ), molecular weight(MW)) and thermal properties (heat capacity(C_p), enthalpy (H) and cracking temperature(T_{crack})) characterized, the last ones by the use of differential scanning calorimetry (DSC).

The characterization of hydrocarbons founded before and after irradiation was performed in a gas chromatography-mass spectrometry system (GC / MS) with a previous n-paraffin fractions separation by an open chromatograph column.

One experimental irradiation condition with a power of 25W and scanning speed of 1595 mm/s were used on the heavy and ultra heavy oil residue surfaces. The hydrocarbon numbers in C₈ – C₁₀ were increased and a large proportion of aromatic fractions (ethyl benzene, σ -xylene and ρ -xylene) was identified. Furthermore, hydrocarbon compounds of C₂₅ – C₃₆ were produced in the heavy oil fractions with highest molecular weight.

With the values of optical, thermal and physical-chemical properties, it was developed a deterministic mathematical model whose equations were resolved by finite element technique in ANSYS software. The results of the simulation and the experimental data led to an identification of the thermal behavior and cracking reactions under the irradiation condition. Also, the product selectivity obtained after CO₂ laser incidence could be estimated.

Keywords: *Thermal cracking; CO₂ laser; physical - chemical characterization; heavy oil residues; differential scanning calorimetry (DSC); gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).*

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VI |
| SUMÁRIO..... | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | X |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | XIII |
| NOMENCLATURA | XIV |
| 1. INTRODUÇÃO | 2 |
| 1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS | 4 |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS..... | 6 |
| 2.1 O PETRÓLEO: RESERVAS, COMPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES | 6 |
| 2.1.1 <i>Reservas e produção de petróleo não convencional: No mundo e o Brasil</i> | 6 |
| 2.1.2 <i>Composição química</i> | 9 |
| 2.1.3 <i>Propriedades físico-químicas</i> | 12 |
| 2.2 PROCESSAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS | 14 |
| 2.2.1 <i>Processamento: Refino, produtos e subprodutos</i> | 14 |
| 2.2.2 <i>Craqueamento de petróleos pesados e resíduos: Tecnologias e reações</i> | 17 |
| 2.2.2.1 <i>Craqueamento térmico vs Craqueamento catalítico</i> | 18 |
| 2.2.3 <i>Reações térmicas</i> | 19 |
| 2.3 O FENÔMENO DE RADIAÇÃO | 22 |
| 2.3.1 <i>A interação do elétron com a matéria</i> | 23 |
| 2.3.2 <i>Dose de radiação e suas unidades</i> | 23 |
| 2.3.3 <i>Fontes de radiação</i> | 24 |
| 2.4 PROCESSO DE RADIAÇÃO TÉRMICA | 25 |
| 2.4.1 <i>Radiação química de hidrocarbonetos</i> | 25 |
| 2.4.2 <i>Método não convencional de craqueamento térmico por radiação</i> | 26 |
| 2.5 CONCLUSÕES..... | 28 |
| 3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 30 |
| 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | 30 |
| 3.1.1 <i>Matéria Prima</i> | 30 |
| 3.1.2 <i>Laser de CO₂: Fonte de Radiação</i> | 31 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES PESADAS E ULTRA-PESADAS DO PETRÓLEO | 33 |
| 3.2.1 <i>Metodologia utilizada para o cálculo das Propriedades Químicas. Densidade, Peso Molecular e grau API</i> | 33 |

| | | |
|---------|---|-----------|
| 3.2.1.1 | Densidade relativa γ | 33 |
| 3.2.1.2 | Peso Molecular PM | 33 |
| 3.2.1.3 | Grau API | 34 |
| 3.2.2 | <i>Metodologia utilizada para o cálculo das Propriedades Físico-Ópticas. Condutividade Térmica e Profundidade de Absorção Óptica.</i> | 34 |
| 3.2.2.1 | Condutividade térmica k | 34 |
| 3.2.2.2 | Profundidade de Absorção Óptica δ | 35 |
| 3.2.3 | <i>Metodologia utilizada para a Análise Térmica das frações pesadas de petróleo: Calorimetria diferencial de Varredura (DSC).</i> | 35 |
| 3.2.3.1 | Análise térmica a baixas temperaturas. Capacidade Calorífica C_p , Entalpia H e Teor de n-parafinas (%WAX) | 35 |
| 3.2.3.2 | Caracterização Térmica a elevadas Temperaturas. Temperatura de Craqueamento TCrack | 37 |
| 3.3 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA A PRÉ-SEPARAÇÃO DOS RESÍDUOS EM FRAÇÕES PARAFÍNICAS | 39 |
| 3.3.1 | <i>Pré-separação dos resíduos por extração com coluna aberta</i> | 39 |
| 3.3.1.1 | Preparação do cobre coloidal | 39 |
| 3.3.1.2 | Ativação da sílica | 40 |
| 3.3.1.3 | Preparação das amostras | 40 |
| 3.3.1.4 | Preparação da coluna cromatográfica aberta | 40 |
| 3.4 | MÉTODO ANALÍTICO PARA RESÍDUOS PESADOS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM) | 42 |
| 3.4.1 | <i>Gás de Arraste</i> | 42 |
| 3.4.2 | <i>Injetor</i> | 43 |
| 3.4.3 | <i>Tipo de Coluna</i> | 43 |
| 3.4.4 | <i>Espectrômetro de massa</i> | 43 |
| 3.4.5 | <i>Sistema de Tratamento de Dados</i> | 43 |
| 3.5 | METODOLOGIA UTILIZADA PARA O CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER DE CO ₂ | 44 |
| 3.5.1 | <i>Pré-aquecimento dos resíduos pesados</i> | 45 |
| 3.5.2 | <i>Reator Laser Cracking</i> | 45 |
| 3.5.3 | <i>Sensoriamento da Temperatura</i> | 46 |
| 3.6 | CONCLUSÕES | 47 |
| 4. | AVALIAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TÉRMICA DOS RESÍDUOS PESADOS E ULTRA PESADOS DE PETRÓLEO | 49 |
| 4.1 | ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS | 49 |
| 4.1.1 | <i>Densidade relativa, Peso Molecular e Grau °API</i> | 49 |
| 4.1.2 | <i>Condutividade Térmica e Coeficiente de absorção óptica</i> | 50 |
| 4.2 | ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS | 54 |
| 4.2.1 | <i>Análise térmica a baixas temperaturas</i> | 54 |
| 4.2.1.1 | Capacidade Calorífica e Entalpia | 54 |
| 4.2.1.2 | Teor de n-parafinas | 56 |
| 4.2.2 | <i>Análise Térmica a elevadas Temperaturas</i> | 57 |
| 4.3 | CONCLUSÕES | 60 |
| 5. | ANÁLISE CROMATOGRÁFICA ANTES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER | 62 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.1 | ANÁLISE CROMATOGRÁFICA COM ESPECTROSCOPIA DE MASSA (CG/EM) DOS RESÍDUOS PESADOS E ULTRA PESADOS ANTES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER..... | 62 |
| 5.2 | CONCLUSÕES..... | 68 |
| 6. | CRAQUEAMENTO TÉRMICO VIA LASER DE CO₂ DOS RESÍDUOS ULTRA PESADOS DE PETRÓLEO..... | 70 |
| 6.1 | CRAQUEAMENTO TÉRMICO VIA LASER DE CO ₂ | 70 |
| 6.2 | AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE CRAQUEAMENTO VIA LASER DE CO ₂ POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASSA (CG/EM)..... | 71 |
| 6.2.1 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R3 500°C +</i> | 71 |
| 6.2.2 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R4 653°C +</i> | 73 |
| 6.2.3 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R5 707°C +</i> | 75 |
| 6.3 | CONCLUSÕES..... | 76 |
| 7. | MODELO NUMÉRICO PARA O ESTUDO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂, EM AMBIENTE ANSYS..... | 78 |
| 7.1 | O MODELO FÍSICO..... | 78 |
| 7.2 | O MODELO NUMÉRICO..... | 79 |
| 7.3 | A MODELAGEM NO ANSYS..... | 81 |
| 7.3.1 | <i>O Pré-processamento</i> | 81 |
| 7.3.2 | <i>Condições de Contorno</i> | 82 |
| 7.3.3 | <i>O Pós-Processamento</i> | 83 |
| 7.3.4 | <i>Caracterização dos materiais</i> | 83 |
| 7.3.5 | <i>Resultados</i> | 86 |
| 7.3.5.1 | <i>Resíduo pesado do petróleo ETA (400°C+)</i> | 87 |
| 7.3.5.2 | <i>Resíduo ultra pesado ETA R1 (414°C+)</i> | 88 |
| 7.3.5.3 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R2 (440°C+)</i> | 90 |
| 7.3.5.4 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R3 500°C +</i> | 91 |
| 7.3.5.5 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R4 653°C +</i> | 93 |
| 7.3.5.6 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R5 707°C +</i> | 94 |
| 7.4 | MODELO TRIDIMENSIONAL..... | 96 |
| 7.4.1 | <i>O Pós-processamento no ANSYS para o Modelo 3D</i> | 98 |
| 7.4.1.1 | <i>Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R1 (414°C+)</i> | 101 |
| 7.4.1.2 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R2 (440°C+)</i> | 103 |
| 7.4.1.3 | <i>Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R3 500°C +</i> | 105 |
| 7.4.1.4 | <i>Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R4 653°C +</i> | 107 |
| 7.4.1.5 | <i>Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R5 707°C +</i> | 109 |
| 7.5 | CONCLUSÕES..... | 112 |
| 8. | CONCLUSÕES..... | 114 |
| 8.1 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 116 |
| 9. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 118 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Estimativa dos recursos petrolíferos mundiais..... | 7 |
| Figura 2.2 Estimativa das reservas de petróleo não-convencional no mundo..... | 8 |
| Figura 2.3 Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indole | 11 |
| Figura 2.4 Estrutura química do Furano..... | 11 |
| Figura 2.5 Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru | 12 |
| Figura 2.6 Esquema simplificado do refino de petróleo e seus produtos..... | 15 |
| Figura 2.7 Decomposição térmica de hidrocarbonetos..... | 16 |
| Figura 2.8 Esquema representativo do processo HEET | 28 |
| Figura 3.1 Sistema laser de CO ₂ implantado no LOPCA/FEQ | 31 |
| Figura 3.2 Osmômetro de Pressão de vapor para a determinação do peso molecular pertencente ao laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP. | 33 |
| Figura 3.3 Calorímetro diferencial de varredura (DSC) instalado no LOPCA/FEQ/UNICAMP..... | 36 |
| Figura 3.4 Termograma DSC de Capacidade Calorífica do resíduo atmosférico C (400C+) entre -20 a 80°C. | 37 |
| Figura 3.5 Termograma DSC de Entalpia do resíduo atmosférico C (400°C+) entre -20 a 80°C..... | 37 |
| Figura 3.6 Termograma DSC de Capacidade Calorífica do resíduo pesado C (400°C+) a elevadas temperaturas. .. | 38 |
| Figura 3.7 Termograma DSC de entalpia do resíduo pesado C (400°C+) a elevadas temperaturas. | 39 |
| Figura 3.8 Preparação da coluna cromatográfica aberta com a adição da amostra de petróleo. | 41 |
| Figura 3.9 Coluna cromatográfica aberta com a adição do solvente n-pentano puro. | 41 |
| Figura 3.10 Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG/EM) do LRAC/FEQ. | 42 |
| Figura 3.11 Esquema representativo do procedimento de Laser Cracking para os resíduos de petróleo..... | 44 |
| Figura 3.12 Molde metálico cilíndrico contendo um resíduo pesado de petróleo..... | 45 |
| Figura 3.13 Reator laser cracking para a irradiação dos resíduos de petróleo..... | 46 |
| Figura 3.14 Termógrafo utilizado para o monitoramento da temperatura na técnica do laser cracking. | 46 |
| Figura 3.15 Termograma em tempo real de um resíduo pesado de petróleo..... | 47 |
| Figura 4.1 Espectros infravermelhos para os resíduos pesados e | 52 |
| Figura 4.2 Curva da Capacidade Calorífica dos resíduos de petróleo obtida por DSC..... | 55 |
| Figura 4.3 Curva de Entalpia dos resíduos de petróleo obtida por DSC | 55 |
| Figura 4.4 Termogramas DSC do Comportamento Térmico a Elevadas Temperaturas dos resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo ETA (400°C+) | 58 |
| Figura 4.5 Termograma DSC de Entalpia para o comportamento térmico as elevadas temperaturas | 59 |
| Figura 4.6 Termograma DSC de Capacidade Calorífica no comportamento térmico a elevadas temperaturas..... | 60 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1 Cromatograma (CG/EM) do resíduo pesado ETA (400°C+) antes da irradiação..... | 63 |
| Figura 5.2 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R1 (414°C+) antes da irradiação..... | 63 |
| Figura 5.3 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R2 (440°C+) antes da irradiação..... | 64 |
| Figura 5.4 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R3 (500°C+) antes da irradiação..... | 64 |
| Figura 5.5 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R4 653°C +antes da irradiação..... | 65 |
| Figura 5.6 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R5 707°C +antes da irradiação..... | 65 |
| Figura 6.1 Cromatograma do resíduo ultra pesado ETA R3 (500°C+) antes e depois da radiação laser..... | 72 |
| Figura 6.2 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA R3 (500°C+) antes e depois da irradiação com o laser de CO ₂ | 72 |
| Figura 6.3 Cromatograma do resíduo ultra pesado ETA R4 653°C + antes e depois da radiação laser | 73 |
| Figura 6.4 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA R4 (653°C+) antes e depois da irradiação com o laser de CO ₂ | 74 |
| Figura 6.5 Cromatograma do resíduo ultra pesado ETA R5 707°C +antes e depois da radiação laser | 75 |
| Figura 6.6 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA R5 (707 °C+) antes e depois da irradiação com o laser de CO ₂ | 76 |
| Figura 7.1 Modelo físico bidimensional aplicado ao ANSYS..... | 82 |
| Figura 7.2 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo C..... | 88 |
| Figura 7.3 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R1 | 89 |
| Figura 7.4 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R2 | 91 |
| Figura 7.5 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R3 | 92 |
| Figura 7.6 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra | 94 |
| Figura 7.7 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R5 | 95 |
| Figura 7.8 Modelo tridimensional aplicado ao ANSYS | 97 |
| Figura 7.9 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 3D..... | 99 |
| Figura 7.10 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 3D, utilizando a ferramenta Q-Slice..... | 100 |
| Figura 7.11 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico..... | 100 |
| Figura 7.12 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R1..... | 102 |
| Figura 7.13 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R1 | 102 |
| Figura 7.14 Gráficos do ANSYS em t = 3,5503 seg e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R2..... | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.15 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R2 | 104 |
| Figura 7.16 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503$ seg e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R3. | 106 |
| Figura 7.17 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R3. | 106 |
| Figura 7.18 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503$ seg e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D para o resíduo R4..... | 108 |
| Figura 7.19 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico para o resíduo R4..... | 108 |
| Figura 7.20 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503$ seg e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R5..... | 110 |
| Figura 7.21 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R5. | 110 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões..... | 7 |
| Tabela 2.2 Reservas de petróleo no Brasil reportadas pela ANP (2007)..... | 9 |
| Tabela 2.3 Composição química do petróleo por elementos..... | 10 |
| Tabela 2.4 Classificação do Petróleo por o Grau API sugerido por alguns instituições/setores da indústria petrolífera. | 13 |
| Tabela 2.5 Severidade do processo de craqueamento térmico..... | 17 |
| Tabela 2.6 Energia de dissociação das ligações químicas..... | 19 |
| Tabela 2.7 Condições de craqueamento térmico de parafinas..... | 22 |
| Tabela 3.1 Temperatura atmosférica equivalente (TAE) do corte pesado de petróleo e seus resíduos ultra- pesados obtidos pela destilação molecular..... | 31 |
| Tabela 3.2 Pesos dos resíduos pesados e ultra pesados de petróleo..... | 36 |
| Tabela 3.3 Pesos dos resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo ETA para a Análise..... | 38 |
| Tabela 4.1 Densidades dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo ETA (400°C+)..... | 49 |
| Tabela 4.2 Peso Molecular dos resíduos pesados e Ultra-pesados do Petróleo ETA C (400°C+)..... | 50 |
| Tabela 4.3 Grau °API dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo ETA C (400°C+)..... | 50 |
| Tabela 4.4 Condutividade térmica dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo ETA (400°C+)..... | 51 |
| Tabela 4.5 Valores de transmitância e profundidade de absorção óptica dos resíduos de petróleo ETA..... | 52 |
| Tabela 4.6 Teor de n-parafinas totais dos resíduos pesados e ultra-pesados obtidos por DSC..... | 56 |
| Tabela 4.7 Valores térmicos no comportamento a elevadas temperaturas..... | 58 |
| Tabela 5.1 Teor em massa de hidrocarbonetos presentes nos resíduos pesados e ultra pesados do petróleo ETA determinados por CG/EM..... | 67 |
| Tabela 7.1 Propriedades físico-químicas das frações pesadas de petróleo..... | 84 |
| Tabela 7.2 Valores numéricos dos parâmetros operacionais..... | 86 |
| Tabela 7.3 Correlação entre as dimensões dos modelos 2D e 3D..... | 97 |

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| ANP | Agência Nacional do Petróleo |
| API | American Petroleum Institute |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CENPES | Centro de Pesquisas da PETROBRAS |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| CG/EM | Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massas |
| CRC | Cold Radiation Cracking |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry / Calorimetria diferencial de varredura |
| DTA | Differential thermal Analysis |
| ETA | Nome fantasia de um petróleo Brasileiro |
| FCC | Fluid catalytic cracking |
| FEQ | Faculdade de Engenharia Química |
| GC/MS | Gas Chromatography /Mass Spectroscopy |
| GLP | Gas liquefeito de petróleo |
| HEET | Hydrocarbon Enhancement Electron-beam Technology |
| HTRC | High Temperature Radiation Cracking |
| LOPCA | Laboratório de Otimização, Processo e Controle Avançado |
| LPDS | Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação |
| LRAC | Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração |
| LTRC | Low Temperature Radiation Cracking |
| PEV | Ponto de Evaporação Verdadeiro |
| RTC | Radiation Thermal Cracking |
| SARA | Análise de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos |
| SIMDIS | Cromatografia com destilação simulada |
| TAE | Temperatura Atmosférica Equivalente |

NOTAÇÃO

| | |
|-----------------|--|
| C | Resíduo do Petróleo ETA procedente da destilação atmosférica |
| C_p | Capacidade Calorífica |
| $C_{p_{Crack}}$ | Capacidade Calorífica de craqueamento |
| D | Difusividade Térmica |
| E | Energia |
| H | Entalpia |
| h | Coeficiente de transferência de calor |
| H_{Crack} | Entalpia de craqueamento |
| H_{gen} | Geração de calor |
| I_0 | Intensidade total do feixe de referência |

| | |
|----------------|--|
| I_T | Intensidade transmitida pelo material |
| \vec{K} | Matriz condutividade térmica |
| k | Condutividade térmica |
| k_i | Condutividade térmica na i-ésima direção |
| l | Espessura do passo do feixe de luz |
| MW | Molecular weight |
| P | Potência de saída laser |
| PM | Peso Molecular |
| \vec{q} | Vetor fluxo de calor |
| q_{conv} | Troca de calor por convecção |
| R1,R2,R3,R4,R5 | Resíduos pesados obtidos da destilação molecular |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| t_d | Dwell time |
| T_{amb} | Temperatura ambiente |
| T_{crack} | Temperatura de craqueamento |
| T_m | Temperatura na amostra |
| T_r | Transmitância |
| V | Volume irradiado |
| \vec{v} | Vetor velocidade de transporte de calor |
| v_v | Velocidade de varredura |
| WAX | Teor de n-parafinas |

LETRAS GREGAS

| | |
|---------------|---------------------------------|
| α | Coefficiente de absorção óptica |
| γ | Densidade relativa |
| $\Delta H(T)$ | Entalpia de cristalização |
| δ | Profundidade de absorção |
| λ | Comprimento de onda |
| ρ | Densidade específica |
| ω | Raio do feixe laser |

OPERADORES

| | |
|-----------------------|--|
| $\partial/\partial x$ | Operador derivada parcial em relação a x |
| d/dx | Operador derivada total em relação a x |
| D/Dt | Operador derivada convectiva |
| ∇ | Vetor gradiente |
| ∇^2 | Operador Laplaciano |

CAPITULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

As reservas de petróleo convencionais estão diminuindo, deixando em evidência a preocupação em se melhor aproveitar as reservas de petróleos não convencionais representadas por petróleos pesados e ultra pesados em uma quantidade bem considerável. (Gonçalves & Da Silva, 2007). Esse fato tem estimulado a procura de novos processos de separação para refinar petróleos não convencionais. A destilação molecular apresenta ser uma técnica de separação de petróleos não convencionais que promove um ganho significativo na qualidade dos produtos operando como uma evaporação sob pressões extremadamente baixas. (Batistella, 1996). Como qualquer outra técnica de refino de petróleos tem uma geração de resíduos pesados e ultra-pesados que posteriormente são encaminhados a uma unidade de craqueamento, sendo catalítico ou térmico (Matovich, 1977) (Ramani & Keller, 2000).

O craqueamento térmico convencional de hidrocarbonetos é um processo petroquímico que é amplamente utilizado para produzir olefinas tais como, etileno, propileno, buteno, estireno, e aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (Kosters, 1984). As temperaturas de operação podem ser tão altas (900°C) e uma combinação de temperatura e pressão pode ser tão severa como 20,000 kPa e 450°C. (Matens & Bellet, 1991). A unidade de craqueamento térmico de resíduos tem sido ultimamente substituída industrialmente pela unidade de craqueamento catalítico (FCC) por sua melhor conversão química em produtos com melhor qualidade. (Abadie, 1997).

Nos craqueamentos convencionais, catalítico ou térmico, são requeridos catalisadores ou temperaturas extremamente altas nos equipamentos. No caso do catalítico, há uma necessidade constante de regeneração e reposição dos catalisadores, requerendo custos operacionais elevados, bem como, questões de contaminação dos catalisadores. No craqueamento térmico convencional é requerida frequente manutenção dos trocadores de calor por trabalharem em condições críticas em tempos operacionais normalmente elevados. (Ramani, Keller, & Panjala, 2008).

Além das dificuldades mencionadas anteriormente são somados outros problemas básicos de refino de hidrocarbonetos e de seu *upgrading* como a diminuição na qualidade de produtos

devido ao aumento de petróleos com alto teor de enxofre, exigências de obter produtos favoráveis ao ambiente, elevado gasto energético para operar em condições extremamente críticas e um complexo monitoramento, manutenção e controle do processo. (Mirkin, Zaykina, & Zaykin, 2003).

A demanda por produtos valiosos derivados do petróleo esta aumentando constantemente, enquanto que a demanda de produtos de baixo custo como *fuel oil* e hidrocarbonetos pesados tem diminuído. As refinarias têm voltado sua atenção aos processos de conversão de resíduos visando aumentar a produção de derivados valiosos do petróleo. Ao mesmo tempo, as restrições ambientais vêm sendo mais severas dando como resultado especificações mais rigorosas nos produtos do refino. Estas tendências têm posto em evidência a importância dos processos que convertem frações pesadas de petróleo em valiosos derivados leves que não prevê a adição de catalisadores ou aquecimentos térmicos em fornos de grande porte. A técnica de radiação de hidrocarbonetos utilizando uma ampla variedade de fontes de irradiação (nêutrons, elétrons, raios gama, partículas betas e produtos de fissão) aparece como uma alternativa de processamento de petróleos e esta sendo empregada desde os anos 70 como parte de investigação entre as melhores empresas do mundo. (Iavrovsky, Brodsky, Znovov, & Titov, 1961), (Topchiev & Polak, 1962). O processo mais recente utilizado para o craqueamento de petróleos pesados e viscosos é a tecnologia “*Hydrocarbon enhancement electron-beam technology*” (HEET). Esta tecnologia permite a ruptura das cadeias de hidrocarbonetos sob diferentes condições de radiação utilizando como fonte um acelerador linear de elétrons, em uma faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até altas temperaturas de aproximadamente 450 °C. (Zaykin & Zaykina, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta a avaliação de uma nova tecnologia de craqueamento rápido de resíduos de petróleos pesados e ultras pesados, utilizando a radiação do laser de CO₂ para romper as ligações dos hidrocarbonetos. Como benefícios deste procedimento, tem-se o baixo custo de investimento do laser de CO₂, os baixos custos de operação do sistema laser em comparação com a utilização e regeneração de catalisadores no craqueamento catalítico, fácil adequação para o processamento de óleos pesados, e principalmente, a valoração de resíduos e petróleos ultra-pesados em derivados leves, gasolina e óleos.

1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho de dissertação de mestrado é de avaliar o processo de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra-pesados obtidos da destilação molecular por aplicação do laser de CO₂.

Dentre dos objetivos específicos destacam-se:

1. Determinação das propriedades ópticas (transmitância, profundidade de absorção óptica (δ)), físicas e químicas (condutividade térmica (k), densidade (ρ) e peso molecular (PM)) dos resíduos pesados e ultra pesados de petróleo mediante técnicas específicas.
2. Caracterização das propriedades térmicas (Capacidade calorífica (C_p), entalpia (H) e temperatura de craqueamento (T_{crack})) dos resíduos de pesados e ultra pesados de petróleo através de calorimetria diferencial de varredura (DSC).
3. Teste experimentais com a aplicação do laser de CO₂ para a irradiação das amostras de resíduos pesados e ultra pesados de petróleo.
4. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos presentes nas frações de resíduos pesados e ultra pesados de petróleo antes e depois da irradiação utilizando Cromatografia gasosa acoplada a Espectroscopia de massas (CG/EM).
5. Simulação do processo de craqueamento térmico por radiação laser de CO₂ em ambiente *ANSYS*, para o estudo das condições operacionais do laser e das características químicas e físicas das amostras

CAPITULO 2
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo é descrito o fundamento teórico, compreendido primeiramente dos conceitos gerais do petróleo, em relação a suas reservas, composição química e processamento; posteriormente são apresentadas as tecnologias existentes na separação dos resíduos por técnicas convencionais e não convencionais.

2.1 O PETRÓLEO: RESERVAS, COMPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES

Todo petróleo em estado natural é uma mistura de hidrocarbonetos, que são compostos formados por átomos de carbono e de hidrogênio. Além de tais hidrocarbonetos, o petróleo contém, em proporções bem menores, compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados, conhecidos como contaminantes. Conhecer a qualidade do petróleo a destilar, portanto, é fundamental para as operações de refino, pois a sua composição e o seu aspecto variam em larga faixa, segundo a formação geológica do terreno de onde foi extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem. Assim, há petróleos leves, que dão elevado rendimento em nafta e óleo diesel; petróleos pesados, que têm alto rendimento em óleo combustível e petróleos com alto ou baixo teor de enxofre e outros contaminantes etc. (*Speight, 1999*).

2.1.1 RESERVAS E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NÃO CONVENCIONAL: NO MUNDO E O BRASIL

As estimativas de reservas de petróleo no mundo oscilam entre 9 a 13 trilhões de barris, incluindo óleos pesados, ultra pesados e betume, que somados representam 70% dos recursos petrolíferos, como se apresenta na Figura 2.1.

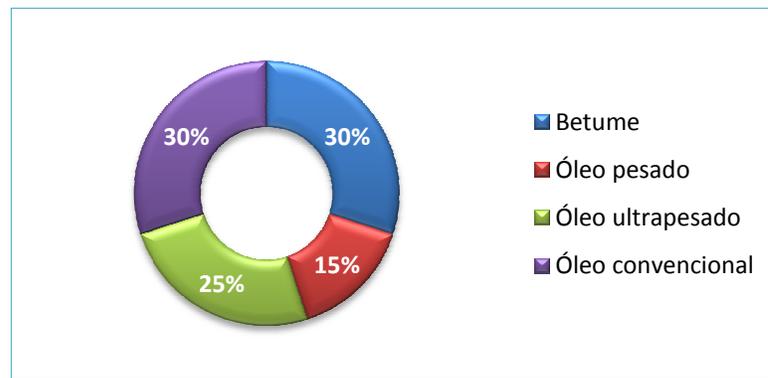


Figura 2.1 Estimativa dos recursos petrolíferos mundiais
 Fonte: Gonçalves & Da Silva, 2007.

Em todo o mundo, a América do sul é o continente que possui a maior reserva de petróleo pesado, onde 66% dos recursos conhecidos encontram-se na chamada faixa do Orinoco, na Venezuela. Dados reportam acumulações de petróleo ultra pesado que somam aproximadamente dois trilhões de barris, como se apresenta na Tabela 2.1 e a Figura 2.2.

Tabela 2.1 Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões.

| Continente/Região | Quantidade (bilhões de barris) |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Oriente Médio | 98,56 |
| Europa/Eurásia | 23,07 |
| Ásia-Pacífico | 37,35 |
| América do Sul, Central e Caribe | 334,94 |
| África | 9,04 |
| América do Norte | 44,54 |
| Total | 547,50 |

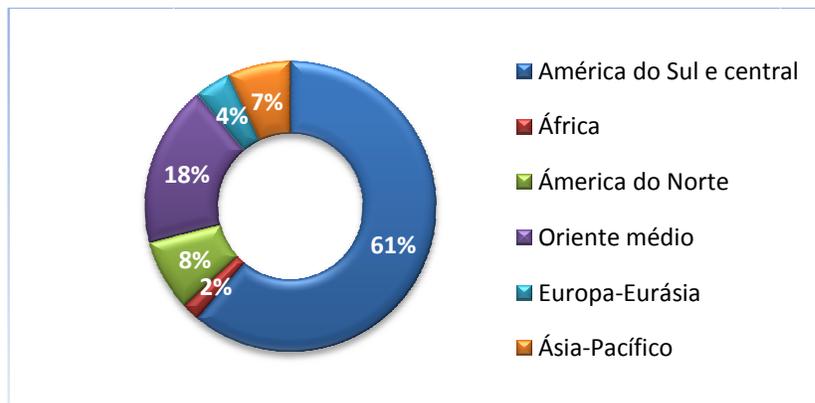


Figura 2.2 Estimativa das reservas de petróleo não-convencional no mundo
 Fonte: Gonçalves & Da Silva, 2007.

As reservas mundiais de petróleo convencional comprovadas, que representam 30% de todos os recursos petrolíferos, se mantiveram na marca de cerca de 1,2 trilhões de barris no ano de 2005, tendo uma produção mundial equivalente de quase 81,088 bilhões de barris em 2005.(Gonçalves & Da Silva, 2007).

No Brasil, as reservas comprovadas de petróleo (convencionais e não convencionais) correspondentes no ano 2007 reportadas pela ANP (Tabela 2.2) são 16,8 bilhões de barris. Das reservas nacionais, 91,4% localizam-se no mar, com destaque para o estado do Rio de Janeiro, que possui 88,6% das reservas localizadas no mar.

Tabela 2.2 Reservas de petróleo no Brasil reportadas pela ANP (2007)

| <i>Local</i> | <i>Estado</i> | <i>Reservas Totais de Petróleo (milhões barris)</i> |
|-------------------------|--------------------------------|---|
| Terra | Alagoas | 19,66 |
| | Amazonas | 142,86 |
| | <i>Bacia do Amazonas</i> | 0,00 |
| | <i>Bacia do Solimões</i> | 142,86 |
| | Bahia | 473,08 |
| | <i>Bacia de Camamu-Almada</i> | 0,00 |
| | <i>Bacia do Recôncavo</i> | 472,94 |
| | <i>Bacia do Tucano Sul</i> | 0,14 |
| | Ceará | 27,45 |
| | Espírito Santo | 85,00 |
| | Paraná | 0,01 |
| | Rio Grande do Norte | 357,40 |
| | Sergipe | 338,87 |
| | <i>SUB TOTAL</i> | |
| Mar | Alagoas | 0,91 |
| | Bahia | 84,91 |
| | <i>Bacia de Camamu-Almada</i> | 57,48 |
| | <i>Bacia do Recôncavo</i> | 27,43 |
| | Ceará | 74,41 |
| | Espírito Santo | 1.260,72 |
| | <i>Bacia de Campos</i> | 1.086,13 |
| | <i>Bacia do Espírito Santo</i> | 174,59 |
| | Paraná ⁽²⁾ | 42,39 |
| | Rio de Janeiro ⁽¹⁾ | 13.676,54 |
| | <i>Bacia de Campos</i> | 13.351,34 |
| | <i>Bacia de Santos</i> | 325,19 |
| | Rio Grande do Norte | 165,38 |
| São Paulo | 4,88 | |
| Sergipe | 133,36 | |
| <i>SUB-TOTAL</i> | | 15.443,49 |
| TOTAL | | 16.887,81 |

¹ As reservas dos campos de Roncador e Frade estão apropriadas totalmente no Estado do Rio de Janeiro.

² As reservas do campo de Caravela estão apropriadas totalmente no Estado do Paraná.

Superintendência Responsável: SDP

Fonte: Boletim Anual de Reservas (ANP, 31/12/2007).

2.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Em geral, o petróleo contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos, grupos aromáticos, parafínicos e naftênicos; com uma composição química generalizada de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre tal como se apresenta na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Composição química do petróleo por elementos

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

Os hidrocarbonetos saturados são conhecidos como parafinas representadas com ligações simples entre os átomos de carbono. Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos os quais contém um ou mais anéis, cada anel com uma ou mais cadeias parafínicas. Os hidrocarbonetos que possuem mais de uma ligação simples (duas ou três) são conhecidos como insaturados ou alifáticos; as olefinas são hidrocarbonetos alifáticos com ligação dupla e os acetilenos com ligação tripla. Grupos aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura principal um ou vários anéis benzênicos.

As maiores quantidades de hidrocarbonetos presentes no óleo cru estão representadas pelos hidrocarbonetos naftênicos onde sua composição pode variar entre 25-75%. As frações mais leves obtidas do refino apresentam maiores número de naftalenos monocíclicos como no caso da gasolina que tem como grupos substituídos o ciclopentano e ciclohexano. Os naftalenos policíclicos estão presentes em grande quantidade nas frações pesadas (>350°C).

A composição de grupos aromáticos presentes no óleo cru varia entre 15-50%. O maior número de componentes aromáticos está presente nas frações pesadas (alto ponto de ebulição).

As porfirinas são compostos nitrogenados de origem orgânica, os quais estão presentes no petróleo. Estes compostos podem ser craqueados a temperaturas entre 200-250°C. O teor de nitrogênio no petróleo pode variar entre 0,02-1,5%. O nitrogênio geralmente está presente em compostos cíclicos, o qual pode ser classificado como nitrogênio alcalino (-N- Figura 2.3a) ou

neutro (-NH-Figura2.3b). A presença de nitrogênio é indesejável devido ao envenenamento do catalisador na unidade de craqueamento.

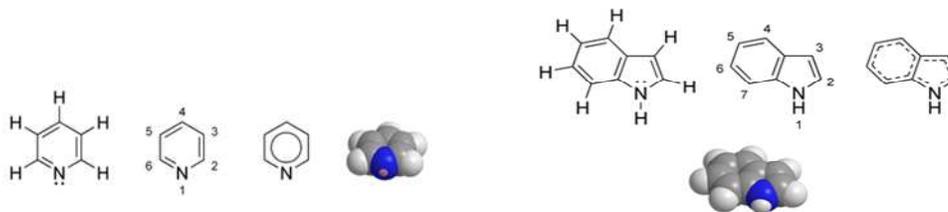


Figura 2.3 Estrutura química: (a) Piridina, (b) Indole

Continuando com os elementos diatômicos, os petróleo contêm compostos oxigenados com um teor entre 0,05-3%. Aproximadamente 20% do oxigênio encontram-se associados aos asfaltenos e resinas, estando presente em compostos aromáticos e cíclicos como também em éteres, anidridos e furanos (Figura 2.4).

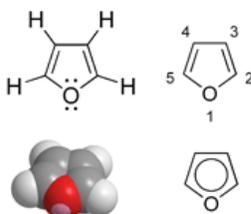


Figura 2.4 Estrutura química do Furano

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

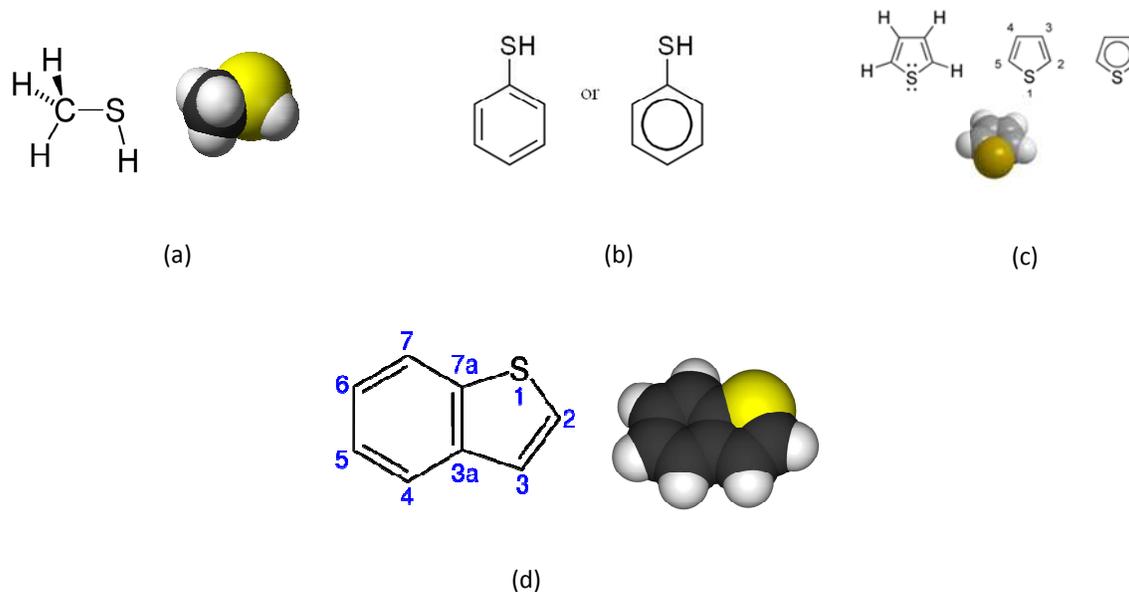


Figura 2.5 Estrutura química de alguns compostos sulfurados no petróleo cru

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

2.1.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

De acordo com as propriedades do petróleo ele pode ser classificado como: leve, médio, pesado e ultra-pesado. A correlação que determina esta propriedade é conhecida como grau API:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5$$

2.1

Onde ρ é a densidade específica do petróleo a uma temperatura de 15,6°C. De acordo com a Tabela. 2.4, classificam-se os óleos crus com respeito ao grau API.

Tabela 2.4 Classificação do Petróleo por o Grau API sugerido por alguns instituições/setores da indústria petrolífera.

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

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

O petróleo pode ser caracterizado também de acordo com suas propriedades térmicas como a capacidade calorífica. Esta propriedade é definida como a variação térmica ao receber determinada quantidade de calor. A capacidade calorífica específica é uma quantidade importante que se leva em conta para os cálculos relacionados com a transferência de calor do petróleo e seus produtos na refinaria. A calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) é uma das técnicas utilizadas para o cálculo desta propriedade. Para substâncias específicas pode-se aplicar certas correlações, como da Equação 2.2 onde C_p é a capacidade calorífica a uma temperatura $T(^{\circ}F)$ de um óleo com densidade específica ρ . (*Speight, 1999*).

$$C_p = \frac{1}{\rho(0.388 + 0.00045T)} \quad 2.2$$

A entalpia (H) é conhecida como a energia interna total de um sistema. A entalpia ao igual que a capacidade calorífica são necessárias nos cálculos de transferência de calor para reportar a quantidade de calor necessária para aquecer (ou resfriar) uma unidade de matéria de uma

temperatura a outra. Esta pode ser facilmente obtida de dados de capacidade calorífica por integração gráfica ou por uma equação empírica como da Equação 2.3.(*Speight, 1999*):

$$H = \frac{1}{\rho(0.388 + 0.000225T^2 - 12.65)} \quad 2.3$$

Uma propriedade física importante com respeito a um material é a condutividade térmica (*k*). Esta propriedade descreve a capacidade de um material em conduzir calor através de certa espessura em uma direção normal a superfície de área. (*Speight, 1999*).

2.2 PROCESSAMENTO DE PETRÓLEOS PESADOS E RESÍDUOS

2.2.1 PROCESSAMENTO: REFINO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS

O refino do petróleo envolve principalmente a separação das moléculas por seus pontos de ebulição, obtendo-se por destilação e processos subseqüentes os seguintes produtos:

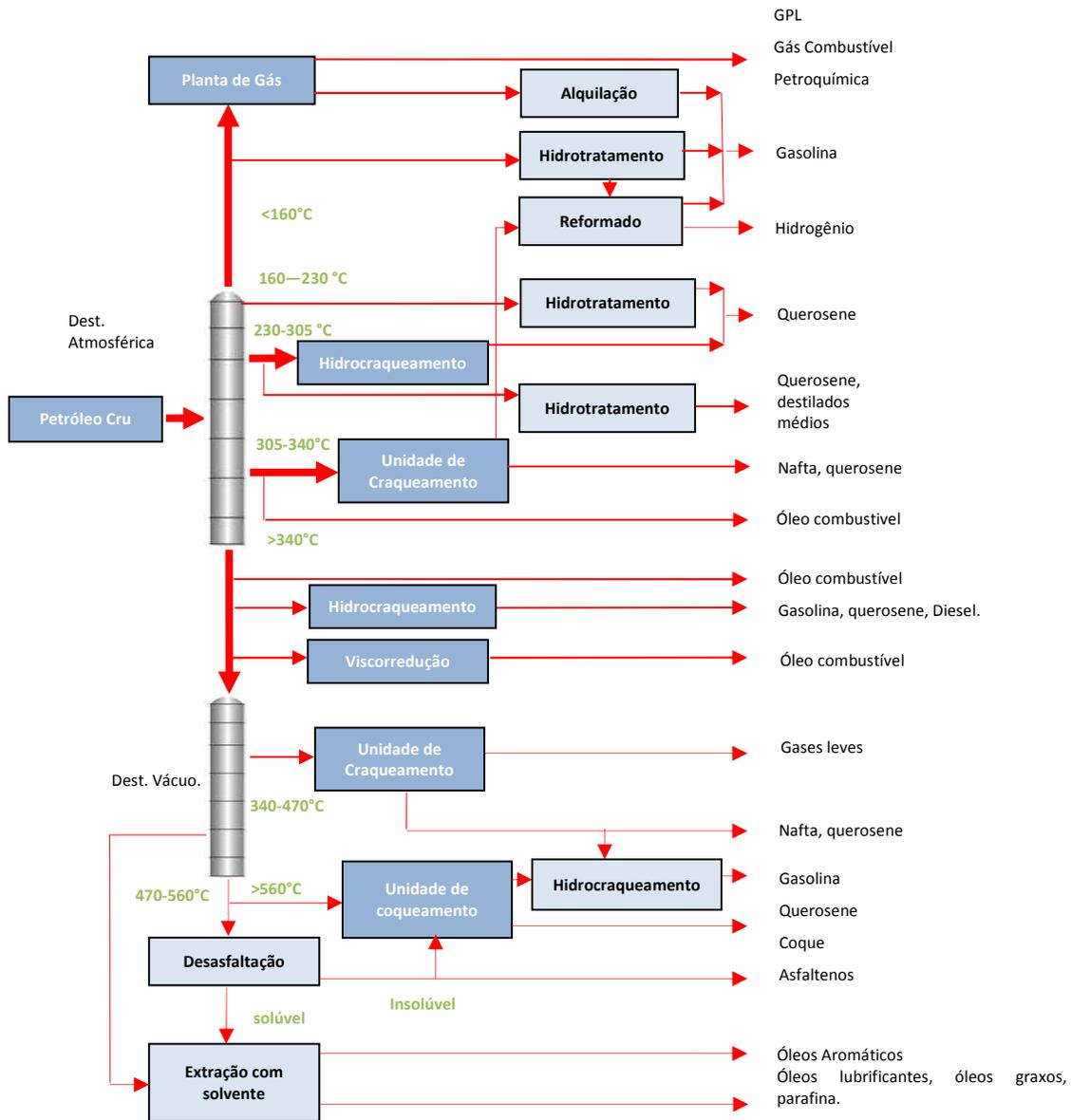


Figura 2.6 Esquema simplificado do refino de petróleo e seus produtos

Considera-se que os óleos pesados têm menos de 19°API e são característicos por ter um alto valor de viscosidade dificultando a exploração e o transporte desde o reservatório até a superfície. Um petróleo pesado em sua estrutura molecular chega a apresentar uma elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, aproximadamente contém compostos de 15 ou mais átomos de carbono por molécula; acompanhado também de um alto índice de grupos aromáticos, parafínicos, asfálticos, sulfurados, nitrogenados e de metais pesados. Além de

apresentar estes grupos, os petróleos pesados têm um elevado teor de ácidos naftênicos sendo um dos responsáveis pela corrosão nas refinarias. Na literatura, reporta-se que alguns petróleos pesados podem conter valores acima de 50% de hidrocarbonetos parafínicos, 47% de naftalenos e 3% em compostos aromáticos. (Becker, 1997).

Os componentes em maior quantidade nos resíduos e petróleos pesados são os asfaltenos, sua decomposição térmica é foco de muita atenção pela elevada produção de coque (40% w), além disso, produz altos teores de produtos voláteis. (Speight, 1999). Na Figura 2.7 apresenta-se uma breve descrição da decomposição térmica dos hidrocarbonetos presentes no petróleo a produtos voláteis formados de todas as frações.

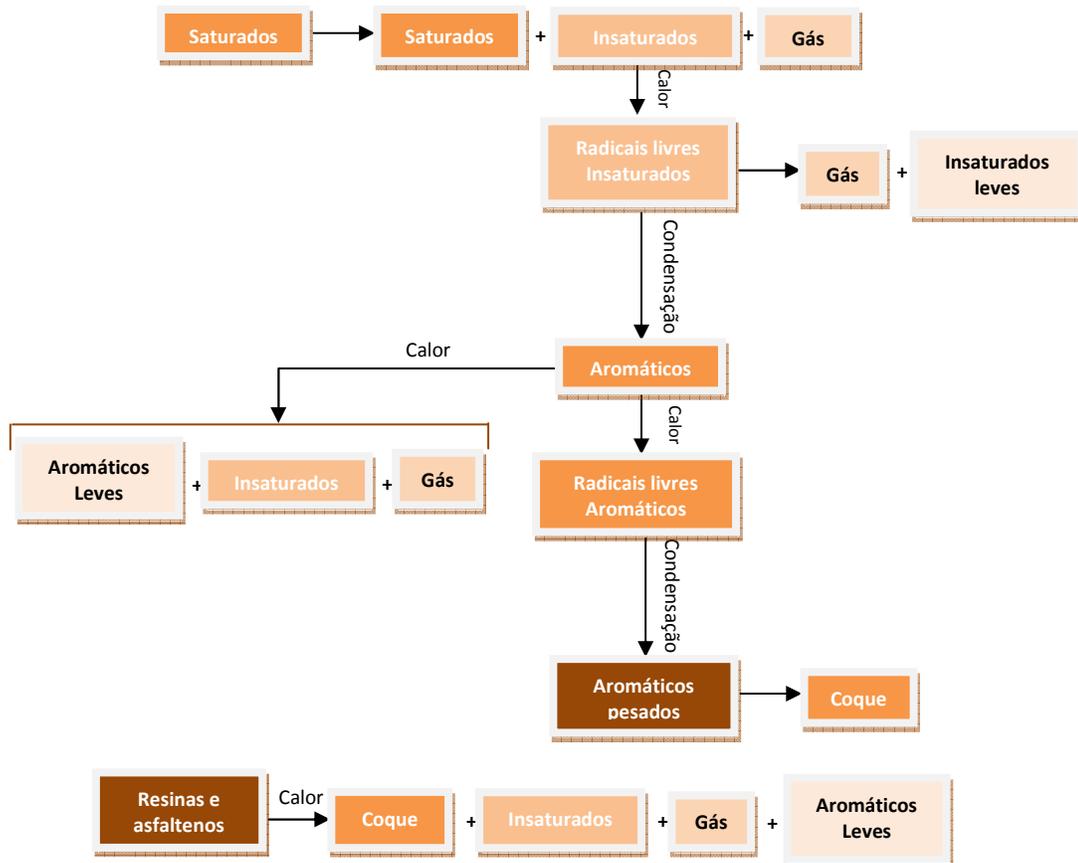


Figura 2.7 Decomposição térmica de hidrocarbonetos

O processamento do petróleo pesado e seus resíduos apresentam certas limitações, dependendo da cadeia extensa de hidrocarbonetos com alto peso molecular responsáveis pelas elevadas quantidades de coque. Com o transcorrer do tempo os petróleos pesados e ultra-pesados aumentam em grande quantidade incentivando assim a procura de novos processos e tecnologias. A destilação molecular apresenta-se como uma técnica de separação de petróleos não convencionais que promove um ganho significativo na qualidade dos produtos, operando como uma evaporação sob condições de alto vácuo (*Batistella, 1996*). Como qualquer outra técnica de refino de petróleos têm uma geração de resíduos pesados e ultra-pesados que posteriormente são encaminhados a uma unidade de craqueamento, sendo catalítico ou térmico (*Matovich, 1977*), (*Ramani & Keller, 2000*).

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

O craqueamento térmico convencional de hidrocarbonetos é um processo petroquímico que é amplamente utilizado para produzir olefinas tais como, etileno, propileno, buteno, estireno, e aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos (*Kosters, 1984*). A seletividade dos produtos é dependente das condições de temperatura, pressão e tempo de reação. A Tabela 2.5 indica o grau de operação no processo térmico. (*Gray, 1994*).

Tabela 2.5 Severidade do processo de craqueamento térmico

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

(1)* Processo em batelada

No processo de craqueamento térmico, as tecnologias mais utilizadas na indústria são a viscorredução e a unidade de coqueamento retardado. O processo de coqueamento retardado utiliza longos tempos de reação na fase líquida e converte as frações pesadas dos resíduos em produtos de gases, destilados e coque. O coque produzido conte um alto teor em enxofre, nitrogênio e metais pesados devido ao alto conteúdo de aromáticos condensados (*Gray, 1994*). As

desvantagens que tem estes processos são as limitações das temperaturas de operação sobre as partículas de coque fluidizadas; as conversões a coque e produtos leves são lentas, fazendo que as partículas de coque se acumulem na parede do reator dificultando a fluidização, problemas ambientais na queima do coque como gerador de calor no processo mediante a liberação do enxofre como dióxido de enxofre, além de tais compostos também libera CO, CO₂ e NO_x com um incremento de compostos benzopirenos que são carcinogênicos ou com efeitos mutagênicos. Por todos estes fatores, aliados a problemas operacionais e econômicos, tornaram o craqueamento térmico obsoleto, cedendo lugar ao catalítico. (Abadie, 1997).

A unidade de craqueamento catalítico (FCC) possui uma melhor conversão química comparada com o processo de craqueamento térmico obtendo maior número de produtos com melhor qualidade. O processo convencional FCC converte frações de hidrocarbonetos do refinamento de petróleo com pontos de ebulição entre 350-550°C em hidrocarbonetos leves, compreendidos principalmente de gasolina, o qual é destilado em uma faixa de temperatura de 35 – 220°C. Este processo ocorre na presença de um catalisador, principalmente, de zeolita Y, e as temperaturas de reação no reator variam, por exemplo, cerca de 680°C imediatamente antes do ponto de contato entre o alimento e o catalisador, até 540°C na saída do reator.(Chester & Cormier, 1983).

2.2.2.1 Craqueamento térmico vs Craqueamento catalítico

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

A pressão de operação da versão catalítica é ligeiramente superior à atmosférica, enquanto que no craqueamento térmico esta variável situa-se entre 25 e 70 kgf./cm², em função da carga e da tecnologia utilizada. A temperatura usual para o craqueamento catalítico é também ligeiramente inferior a do craqueamento térmico. O maior problema, entretanto reside na formação de coque. Na versão catalítica, este deposita-se no catalisador e é removido

continuamente, sendo queimado no regenerador. No craqueamento térmico não há essa remoção, ocorrendo a deposição contínua de coque no interior dos equipamentos. Isto causa, a curto prazo, a parada obrigatória da operação para descoqueificação, reduzindo, portanto, a performance da unidade (Abadie, 1997).

O perfil dos produtos também é diferente. A versão catalítica mostra uma elevada produção de hidrocarbonetos na faixa de 3 a 8 átomos de carbono (GLP e nafta), enquanto que na versão térmica é extremamente elevada a produção de hidrocarbonetos de 1 a 2 átomos de carbono (Gás Combustível), além de uma intensa produção de alfa-olefinas. Esta marcante diferença deve-se aos diferentes mecanismos de reação dos dois processos: o craqueamento térmico ocorre através de mecanismos via radicais livres, ao passo que no craqueamento catalítico as reações processam-se por meio de íons carbônio formados pelo catalisador. (Abadie, 1997).

2.2.3 REAÇÕES TÉRMICAS

As reações térmicas acontecem espontaneamente em misturas orgânicas a elevadas temperaturas sem presença de catalisador. O objetivo principal do processo é rompimento das ligações químicas entre os enlaces $C-C$, $C-S$ e $C-H$, as quais são dependentes da energia da ligação. (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 Energia de dissociação das ligações químicas

| Ligação química | Energia (kcal/mol) |
|----------------------------|--------------------|
| $C-C$ (Alifáticos) | 85 |
| $C-H$ (n-alcanos) | 98 |
| $C-H$ (Aromáticos) | 110,5 |
| $C-C$ (Aromáticos) | 124,2 |
| $C-S$ | 77 |
| $C-N$ (em aminas) | 84 |
| $C-O$ (em grupos metoxilo) | 82 |

As ligações C – C em compostos aromáticos são mais forte devido à ressonância de estabilização do anel benzênico, mas em compostos poliaromáticos são menores. Por exemplo, o naftaleno tem uma energia de estabilização de 5,5 kcal/mol nas ligações C – C , baseado sob 61 kcal/mol de naftaleno e 11 ligações C – C . A decomposição do anel aromático é possível com catalisador (Hidrotratamento), mas submetido a um processo térmico requer temperaturas maiores de 420°C. (Gray, 1994).

O petróleo pesado e seus resíduos submetidos a altas temperaturas (410°C) levam á formação de moléculas leves mediante reações primarias de decomposição dos hidrocarbonetos pesados,



Butano

Metano

Propeno



Butano

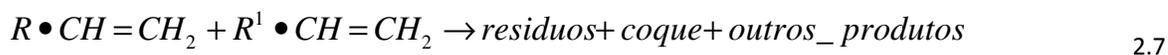
Etano

Etileno

ou a formação de produtos pesados pela reação de alguns produtos primários:



ou



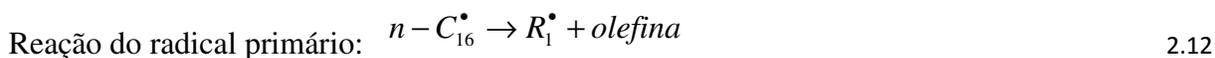
O craqueamento térmico produz-se uma reação via radicais livres; um radical livre é um átomo ou grupo de átomos que possuem um elétron ímpar. Para saber a quantidade de produtos que podem ser obtidos dependem das reações em cadeia que atacam os radicais livres dentro da molécula de hidrocarbonetos.(Speight, 1999). A estabilidade do alquil radical livre esta em ordem $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, e os caminhos de reação favorecem mais a um alquil radical terciário que um primário devido a sua estabilidade pela ressonância. Acontecendo por reações em cadeia,



Propagação:



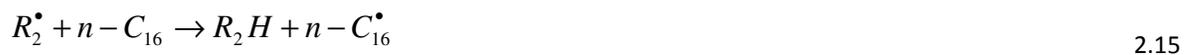
Onde M é o composto e R^\bullet é um pequeno alquil radical. A reação 2.10 é chamada de *divisão - β* porque o rompimento é feito em um carbono secundário produzindo olefinas mais um alquil radical pequeno. (Gray, 1994). Por exemplo, a decomposição em cadeia do cetano:



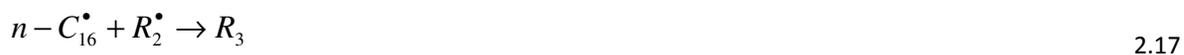
Reações primárias de geração de radicais:



Reações secundárias de geração de radicais:



Reações finais:



Na Tabela 2.7 se apresentam as condições térmicas e de pressão na seletividade dos produtos nas reações químicas das parafinas.

Tabela 2.7 Condições de craqueamento térmico de parafinas

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

As parafinas ramificadas durante o processo de craqueamento reagem um pouco diferente que as parafinas normais produzindo altos valores de olefinas. No caso das cicloparafinas (naftalenos) as reações são dependentes do anel. Por exemplo, o ciclohexano produz hidrogênio, etileno, butadieno e benzeno; o grupo alquil em cicloparafinas decompõe-se mediante a separação do grupo formando uma olefina e um metil ou etil ciclohexano. (*Speight, 1999*).

Os anéis aromáticos são considerados estáveis às temperaturas moderadas de craqueamento (350-500°C). Os aromáticos alquilados, como os naftalenos alquilados, são mais expostos a processos de dealquilação que à destruição do anel. Porém, para a destruição dos anéis em compostos derivados do benzeno ocorrem sob 500°C, mas os aromáticos condensados podem ter destruição do anel a temperaturas menores (450°C).(*Speight, 1999*).

2.3 O FENÔMENO DE RADIAÇÃO

A radiação é um fenômeno físico que se caracteriza pela propagação de energia em forma de ondas ou partículas, e no caso que envolve alta energia incluindo curtas ondas eletromagnéticas (raios x e raios gamma) e partículas de radiação (elétrons, partículas alfa, prótons, deutérios, nêutrons, produtos de fissão nuclear e íons de cargas múltiplas) é chamada de radiação química. Esta energia ao passar através de um meio tem a propriedade de ionizar ou produzir íons aparados existindo assim uma energia ionizante. (*Swallow, 1973*).

A unidade de energia da radiação ionizante é denominada elétron-volt (eV). As energias de radiação utilizadas no fenômeno de radiação química estão em uma faixa de 20-30 MeV . Se o comprimento de onda no qual se propaga a energia é conhecido o valor de E pode ser calculado pela seguinte Equação:

$$E = \frac{12400}{\lambda} \quad 2.19$$

onde E é a energia em (eV) e λ o comprimento de onda em Å ($1 \text{Å} = 10^{-8} \text{cm}$).

2.3.1 A INTERAÇÃO DO ELÉTRON COM A MATÉRIA

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

A interação entre elétrons de alta energia e a matéria é muito complexa. Podem ser classificados de uma forma simples por dois conceitos: o primeiro, dispersão inelástica (ionização e emissão de raios X de freamento); e a segunda por dispersão elástica (desvio da partícula pelo campo eletrônico ou nuclear do átomo sem perda de energia). (Swallow, 1973).

2.3.2 DOSE DE RADIAÇÃO E SUAS UNIDADES

A taxa de dose de absorção é definida como a energia de radiação ionizante absorvida em unidade de tempo por unidade de massa da substancia irradiada (J/kg), acordando com o sistema internacional é dado com o nome especial de *Gray* (Gy). (Swallow, 1973).

2.3.3 FONTES DE RADIAÇÃO

Atualmente existem diversas fontes de radiação, uma delas é o laser de CO₂, o qual é uma fonte luminosa emitindo radiação eletromagnética, onde um fóton emitido por um átomo excitado é levado a extrair energia dos átomos excitados, criando com isto outros fótons e aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original. Portanto é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados. (Jardini A. , 2001).

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

- *Coerência.* Ao contrário das fontes de luz convencionais, como o Sol e as lâmpadas o laser é coerente (tanto espacial como temporalmente), ou seja, é altamente organizado com ondas eletromagnéticas paralelas e em mesma fase.
- *Monocromaticidade.* Ao se passar uma luz policromática (diferentes cores, ou seja, diferentes comprimentos de onda) por um prisma, verificar-se-á que ela irá a sofrer dispersão, separando em vários feixes de diferentes comprimentos de onda. Isso não é verificando ao se passar um laser, significando que ele é monocromático.
- *Intensidade e modos de operação.* Uma característica importante do laser, sobretudo os lasers infravermelhos, é a alta potência contida no feixe. Por isso, a escolha do modo de operação é importantíssima, para evitar efeitos indesejáveis, como a degradação do material processado. O laser apresenta três modos de operação. O Contínuo é, como o próprio nome diz, um modo constante; no Pulsado um pulso de laser é emitido e então o laser é desligado. Instantes depois, outro pulso é emitido, e assim sucessivamente; o último modo é o Desencadeado, ou *Q-Switched*, no qual um pulso de altíssima potência e curtíssima duração é emitido, e então o laser permanece desligado, outro pulso, de mesma potência e duração, é emitido, o laser é desligado, e assim por diante.(Jardini A. , 2001).

2.4 PROCESSO DE RADIAÇÃO TÉRMICA

A maior aplicação de radiação térmica utilizando raios de elétrons e irradiação gama é desenvolvida na indústria de polímeros. As principais aplicações são: *crosslinking* por raio indução em fios e cabos para a indústria automóvel e de equipamentos, fechamento térmico de tubos em aparelhos eletrônicos e automóveis, fechamento térmico de embalagens para indústria de alimentos e na esterilização de materiais médicos. (Lugão & Andrade e Silva, 1998)

Interesses para processos de radiação no petróleo existem acerca de 30 anos como parte de investigação entre diversas empresas do mundo (Topchiev & Polak, 1962), (lavrovsky, Brodsky, Znovov, & Titov, 1961). Estudos feitos mostram uma ampla variedade de fontes de radiação que vai desde emissão de nêutrons, elétrons, raios gama e partículas betas até produtos de fissão. Uma iniciativa na investigação em processos de radiação com petróleo foi gerada depois do colapso da união soviética, onde muitos pesquisadores russos nucleares iniciaram seus trabalhos. A partir dos anos 90 deu início uma série de propostas por parte de pesquisadores da república de Cazaquistão, utilizando como fonte, alta energia de elétrons gerados por um acelerador linear. Estes estudos levaram a motivação de muitas empresas em patentear a tecnologia, além de definir a viabilidade do uso da radiação de elétrons como uma forma de refino do cru (Zaykin & Zaykina, 2007).

2.4.1 RADIAÇÃO QUÍMICA DE HIDROCARBONETOS

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

Uns dos primeiros estudos publicados que descreve a conversão de hidrocarbonetos foi feita por Long (1959) no qual incluem resíduos de vácuo de alto ponto de ebulição, sob alta pressão em um fluxo de nêutrons em uma faixa de temperaturas de 10° a 370°C. Os resultados apresentam um incremento no conteúdo de hidrogênio, na fração de gasolina e de diesel. O mesmo Long em 1966 descreve a conversão de destilados de hidrocarbonetos em presença de um

catalisador (como alumina) o qual é exposto a um fluxo de nêutrons. Neste resultado as frações de gasolina reportam um alto conteúdo de iso-parafinas (alto octanagem), e no caso do diesel apresenta alta qualidade. Em 1986, *Skripchenko* trabalhou com misturas de carvão e petróleo, em uma faixa de temperaturas de 300-400°C com fluxo de raios gama, obtendo nestas condições produtos com maiores pesos moleculares. O processo de radiação térmica induzida aparece em 1995 por *Mustafaev*, utilizando como fonte de irradiação raios gama sobre frações pesadas de petróleo, conseguindo que 71% da fração pesada transformam-se a nafta e diesel.

2.4.2 MÉTODO NÃO CONVENCIONAL DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO

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

1. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a elevadas temperaturas (HTRC), opera em uma faixa de temperatura 350-450 °C com uma taxa de dose de irradiação de 5 KGy/s e uma dose total de absorção entre 0.1 a 3.0 KGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 80.000 J/mole.
2. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a baixas temperaturas (LTRC), opera em uma faixa de temperatura de 200-350°C com uma taxa de dose de irradiação de 10 KGy/s e uma dose total de absorção entre 1.0 a 5.0 KGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 8.600 J/mole.

3. Craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a frio (CRC), opera em temperaturas menores de 200°C com uma taxa de dose de irradiação de 15 KGy/s e uma dose total de absorção entre 1.0 a 10 KGy.

Esta tecnologia desenvolvida por pesquisadores cazaques apresenta certas vantagens comparadas com a tecnologia principiante “*Radiation-thermal cracking*” (RTC). (Mirkin, Zaykina, & Zaykin, 2003).

- O processo *HEET* pode ser operado em uma faixa de temperatura de 350-420 °C, no caso do *RTC* só de 450-550°C.
- A pressão utilizada no processo *HEET* é próxima da atmosférica, caso oposto no processo *RTC* que trabalha em uma pressão de 20 bares.
- A configuração do processo *HEET* é simples e compacta, a tecnologia *RTC* é muito complexa (apresenta múltiplas etapas).
- Na formação dos produtos, os produzidos por *HEET* são melhorados comparados com o *RTC*.

O esquema do design do processo *HEET* é apresentado na Figura 2.8. A primeira etapa do processo é o pré-aquecimento do material a uma temperatura ótima de $200 \pm 50^\circ\text{C}$. Na continuação o material é bombeado para a câmara de reação onde a substância é irradiada por um elétron de alta energia produzido por um acelerador de elétrons. Todos os parâmetros do reator são automaticamente regulados pelo sistema de controle tal como se apresenta na Figura.

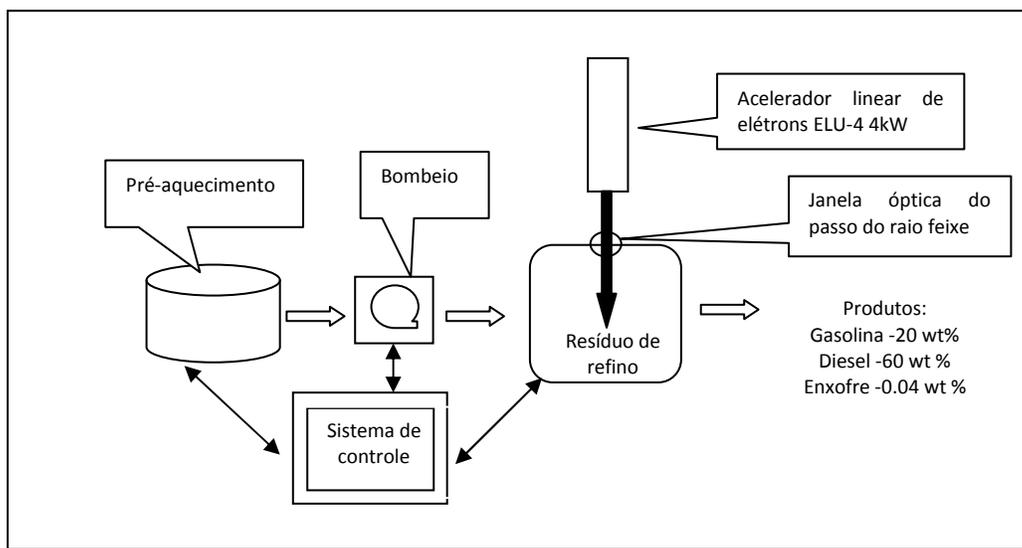


Figura 2.8 Esquema representativo do processo HEET

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

2.5 CONCLUSÕES

A revisão bibliográfica permitiu apresentar uma perspectiva sobre o processamento do petróleo pesado e seus resíduos por tecnologias convencionais e não convencionais, descrevendo detalhadamente os fenômenos presentes na transformação da matéria prima a produtos de elevado valor agregados.

CAPITULO 3

MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A caracterização da matéria prima a processar é base fundamental para o procedimento experimental e computacional de qualquer processo, esta caracterização consta na determinação de certas propriedades físico-químicas, tais como, o peso molecular (PM), densidade relativa (γ), capacidade calorífica (C_p), entalpia (H), teor de n-parafinas, temperatura de craqueamento (T_{Crack}), condutividade térmica (k) e profundidade de absorção (δ). Neste capítulo serão descritas as metodologias utilizadas para o cálculo destas propriedades e da técnica relacionada ao craqueamento térmico por radiação via laser de CO_2 (*Laser Cracking*).

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 MATÉRIA PRIMA

As matérias primas para os experimentos foram analisadas após um corte pesado do petróleo *ETA* ($400^\circ C+$) obtido pela destilação atmosférica convencional (*segundo Norma ASTM-D2892*) e seus cinco resíduos obtidos pela destilação molecular. O corte de petróleo foi processado no destilador molecular, segundo o trabalho “*Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV*” feito no laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP operando a uma vazão de 585 mL/h e uma pressão de $0,001 \text{ mmHg}$; foram obtidos cinco resíduos ultra-pesados de esta destilação a cinco temperaturas diferentes (Tabela 3.1). (*Lopes Savioli, 2008*).

Tabela 3.1 Temperatura atmosférica equivalente (TAE) do corte pesado de petróleo e seus resíduos ultra-pesados obtidos pela destilação molecular.

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

3.1.2 LASER DE CO₂: FONTE DE RADIAÇÃO

O equipamento construído e instalado no LOPCA (Figura 3.1) é constituído por um laser de CO₂, um Scanner óptico de varredura, uma plataforma elevadora e um software de apoio ao processo para comunicação e controle dos dispositivos opto-eletrônicos da máquina.



Figura 3.1 Sistema laser de CO₂ implantado no LOPCA/FEQ

Segue abaixo uma breve descrição dos componentes do sistema Laser de CO₂:

- ① *Laser de CO₂*, fabricado pela Range Laser, para o comprimento de onda 10,6 μm , potência nominal até 50W, diâmetro do feixe laser de 3,5 mm, operando no modo TEM₀₀, unidade de controle de potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25°C de mínima e máxima temperatura.

- ② *Sistema Óptico de varredura laser de alta precisão*. O sistema consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com um diâmetro de 0,80 mm, e uma área de marcação de 120 x 120 mm. A ação sincronizada dos dois galvanômetros movimentam os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material de substrato em ambas direções X e Y. Um sofisticado programa *RangeScan* de controle do laser, controla o movimento dos galvanômetros de acordo com o desenho selecionado pelo usuário. As duas placas de controle dos galvanômetros localizadas no sistema opto - eletrônico estão conectadas ao controle do computador através de uma placa de controle. A placa controla os parâmetros do laser que especificam as características do laser e o movimento do feixe laser quando posicionado. Um objeto é feito em micro-vetores e o feixe laser se movimenta entre o ponto inicial e final do vetor.

- ③ *Mesa elevadora*: é um conjunto eletro-mecânico de precisão, com deslocamento no eixo z (axial), acoplada a um motor de controle de passo de deslocamento de 10 μm .

- ④ *Programa complementar de apoio*: o programa computacional foi desenvolvido especificamente para o nosso projeto que controla o deslocamento da mesa elevadora e o movimento do dispositivo de dispersão sob a amostra, em sincronismo com o laser e com o módulo de controle.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES PESADAS E ULTRA-PESADAS DO PETRÓLEO.

3.2.1 METODOLOGIA UTILIZADA PARA O CÁLCULO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS. DENSIDADE, PESO MOLECULAR E GRAU API.

3.2.1.1 Densidade relativa (γ)

Os dados para as densidades relativas do corte de petróleo e seus resíduos foram tomados do trabalho *Lopes Savioli* (2008) e são reportadas no seguinte capítulo.

3.2.1.2 Peso Molecular (PM)

Para determinar o peso molecular das amostras, foi utilizado o osmômetro de pressão de vapor modelo *K-7000*, marca *Knauer*, instalado no laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP. (Figura 3.2). A Osmometria de pressão de vapor é uma técnica diferencial termoeétrica onde o que ocorre é uma pequena variação de temperatura devido às diferentes taxas de evaporação do solvente após a adição de gotas de soluções de concentrações diferentes nos termístores que estão em equilíbrio sob atmosfera saturada pelo vapor do solvente.



Figura 3.2 Osmômetro de Pressão de vapor para a determinação do peso molecular pertencente ao laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP.

O cálculo do peso molecular das amostras analisadas foi determinado pela relação de duas constantes calculadas, a da substância de referência padrão e a da substância que se deseja determinar o peso molecular. Primeiro foi feita a curva de calibração da substância padrão, que

depende do solvente que se vai utilizar. O solvente utilizado foi o tolueno, por ser um bom solvente para derivados de petróleo, e a substância de referência utilizada foi o benzil, segundo o manual do equipamento. Uma vez feita a curva de calibração do benzil diluído no tolueno a cinco concentrações, foram realizadas também, cinco diluições das amostras em tolueno e construído um gráfico. A constante linear da curva de calibração é dividida pela constante do gráfico da curva da amostra em que deseja calcular o peso molecular. A razão obtida é o peso molecular da amostra de resíduo.

3.2.1.3 Grau API

O grau API das frações de petróleo foi calculado pela correlação dada na equação 2.1. Os valores obtidos são reportados no capítulo 4.

3.2.2 METODOLOGIA UTILIZADA PARA O CÁLCULO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-ÓPTICAS. CONDUTIVIDADE TÉRMICA E PROFUNDIDADE DE ABSORÇÃO ÓPTICA.

3.2.2.1 Condutividade térmica (k)

Os valores de condutividade térmica para as resíduos de petróleo forem calculadas por uma simples correlação feita por *Aboul-Seoud* (1999), onde precisa-se somente do valor da densidade específica como dado de entrada. Esta correlação prediz a condutividade térmica para indefinidas frações de petróleo e frações de carvão líquido. A correlação foi derivada de 64 dados experimentais para 25 frações indefinidas de petróleo e 39 dados experimentais para cinco frações de carvão líquido. A Equação 3.1 representa a correlação para a condutividade térmica das frações de petróleo.

$$k = 2.540312(\gamma/T)^{0.5} - 0.0144485 \quad 3.1$$

onde k é a condutividade térmica em $[Wm^{-1}K^{-1}]$, T é a temperatura e esta em $[K]$ e γ é a densidade relativa.

3.2.2.2 Profundidade de Absorção Óptica (δ)

O coeficiente de absorção óptico determina a profundidade de penetração e o tempo de interação do feixe laser sobre a camada de resíduo de petróleo. A análise de espectroscopia de absorção por refletância difusa no equipamento *Thermo Nicole-Modelo IR-200 e Modelo s20* pertencente ao Instituto de Química/UNICAMP permite determinar a profundidade de absorção óptica por meio da transmitância de cada amostra. As amostras foram analisadas na região espectral de $3500 - 400 \text{ cm}^{-1}$, calculou-se o valor da transmitância em um comprimento de onda de $10,6 \mu\text{m}$, correspondente ao laser de CO_2 . O valor do coeficiente de absorção óptica foi determinado seguindo a Lei de *Beer-Lambert* pela seguinte equação:

$$\delta = \frac{l}{-\log(T_r)} \quad 3.2$$

onde l é a espessura do passo do feixe de luz na análise dada em $[\text{mm}]$ e $[T_r]$ é o valor da transmitância.

3.2.3 METODOLOGIA UTILIZADA PARA A ANÁLISE TÉRMICA DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).

3.2.3.1 Análise térmica a baixas temperaturas. Capacidade Calorífica (C_p), Entalpia (H) e Teor de *n*-parafinas (%WAX).

A análise térmica das frações de petróleo caracterizada pela capacidade calorífica específica, entalpia e o teor de *n*-parafinas foram determinadas pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) no laboratório LOPCA/FEQ/UNICAMP. O calorímetro modelo *DSC-823e*, marca *Mettler Toledo* (Figura 3.3) foi calibrado por um método normal de avaliação automática de resultados (*indium check*), com base em medições de temperaturas de calor de fusão do elemento químico Índio (*In*). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma faixa de temperatura de $120 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, com um peso de elemento índio (*In*) de $6,3 \text{ mg}$.



Figura 3.3 Calorímetro diferencial de varredura (*DSC*) instalado no LOPCA/FEQ/UNICAMP

Uma vez feita a calibração, foram analisadas as amostras em questão. Pesou-se na balança digital a amostra dentro de um cadinho de alumínio de $40 \mu\text{L}$, a Tabela 3.2 mostra os valores dos pesos para cada resíduo pesado de petróleo.

Tabela 3.2 Pesos dos resíduos pesados e ultra pesados de petróleo utilizados para a análise térmica por *DSC*

| Resíduo | Peso (<i>mg</i>) |
|-------------------------------|--------------------|
| C ($400^{\circ}\text{C}+$) | 2,41 |
| R1 ($414^{\circ}\text{C}+$) | 2,65 |
| R2 ($440^{\circ}\text{C}+$) | 3,04 |
| R3 ($500^{\circ}\text{C}+$) | 4,23 |
| R4 ($653^{\circ}\text{C}+$) | 5,70 |
| R5 ($707^{\circ}\text{C}+$) | 5,73 |

Seguidamente, o cadinho foi tampado, prensado e colocado dentro do forno, junto a um cadinho de referência vazio. Com a amostra e a referência no forno, posteriormente, foi programado o sistema de operação do *DSC*, mediante o software *START METTLER*, onde trabalhou-se, primeiramente em uma condição isotérmica a -20°C por 10 minutos, utilizando um fluxo de nitrogênio como gás de purga a $10 \text{ ml}/\text{min}$. Terminada a condição isotérmica, foi programada uma condição dinâmica, operando em uma faixa de temperatura de -20 a 80°C , com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, também operando com um fluxo de nitrogênio como foi utilizado na condição isotérmica (Létoffé, 2002). Terminado o processo, foram avaliadas as capacidades caloríficas, entalpias e o teor de n-parafinas de cada resíduo pesado e ultra pesado

de petróleo. As Figuras 3.4 e 3.5 representam uma curva normal de capacidade calorífica e entalpia obtida por *DSC*, respectivamente.

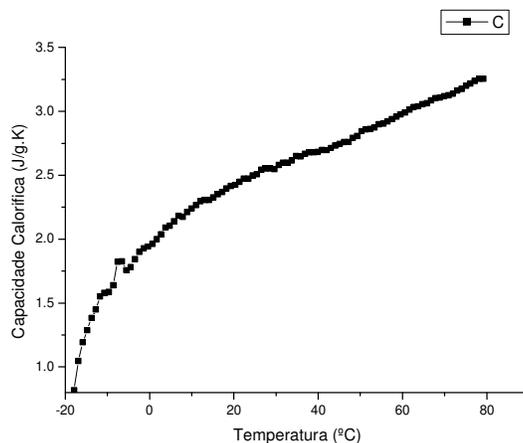


Figura 3.4 Termograma DSC de Capacidade Calorífica do resíduo atmosférico C (400C+) entre -20 a 80°C .

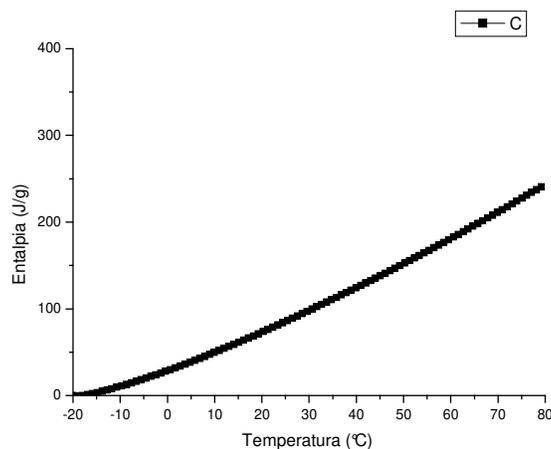


Figura 3.5 Termograma DSC de Entalpia do resíduo atmosférico C (400°C+) entre -20 a 80°C .

3.2.3.2 Caracterização Térmica a elevadas Temperaturas. Temperatura de Craqueamento (T_{Crack}).

A Temperatura de Craqueamento, além dos valores de capacidade calorífica e entalpia forem também calculadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*) em condições de altas temperaturas. Nesta etapa experimental, foi empregado o mesmo procedimento de calibração descrito no item anterior; os pesos para esta análise são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Pesos dos resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo *ETA* para a Análise Térmica a elevadas Temperaturas

| Resíduos | Peso (mg) |
|--------------------|-----------|
| C (400°C+) | 7,27 |
| R1 (414°C+) | 6,63 |
| R2 (440°C+) | 6,98 |
| R3(500°C+) | 6,62 |
| R4(653°C+) | 6,72 |
| R5(707°C+) | 6,10 |

Um processo isotérmico também foi programado, mantendo a temperatura a 300°C por 10 minutos, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, posteriormente, foi programado um processo dinâmico em uma faixa de temperatura de 300 – 600°C utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min com o mesmo fluxo de nitrogênio utilizado na etapa isotérmica. (Norma ASTM E1269-01).

As Figuras 3.6 e 3.7 representam uma curva normal de capacidade calorífica e entalpia, respectivamente para uma condição de elevadas temperaturas.

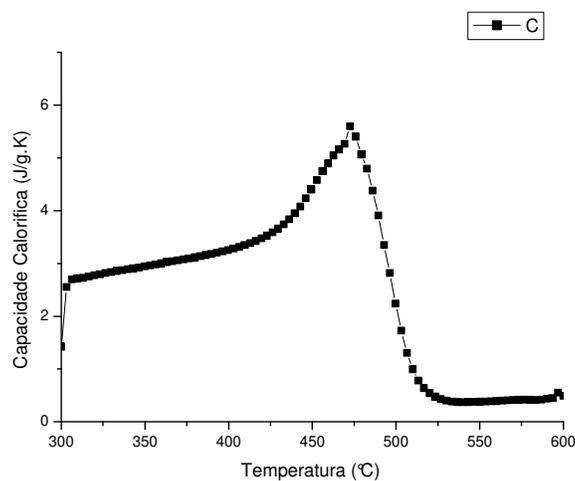


Figura 3.6 Termograma *DSC* de Capacidade Calorífica do resíduo pesado *C* (400°C+) a elevadas temperaturas.

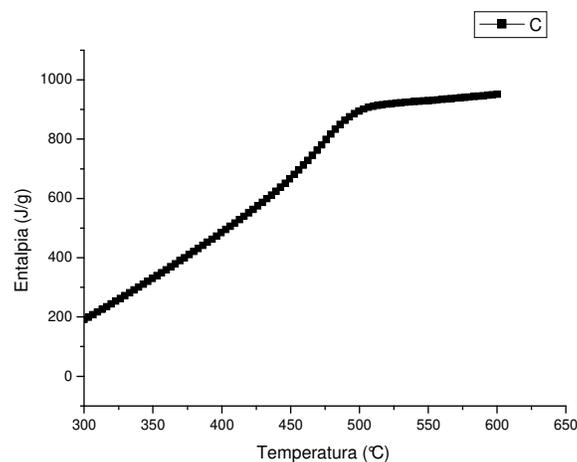


Figura 3.7 Termograma *DSC* de entalpia do resíduo pesado *C* (400°C+) a elevadas temperaturas.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA A PRÉ-SEPARAÇÃO DOS RESÍDUOS EM FRAÇÕES PARAFÍNICAS.

Um novo método foi utilizado para a caracterização dos resíduos do destilador molecular em classes de compostos através da uma técnica de pré-separação em coluna aberta, posteriormente levando estas frações extraídas para cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (*CG/EM*).

3.3.1 PRÉ-SEPARAÇÃO DOS RESÍDUOS POR EXTRAÇÃO COM COLUNA ABERTA

A pré-separação em coluna aberta utilizada aplica técnicas de cromatografia em coluna sílica gel aproveitando o gradiente de polaridade dos solventes obtendo as frações parafínicas. A seguir apresenta-se a metodologia para a preparação da coluna aberta cromatográfica.

3.3.1.1 Preparação do cobre coloidal

Esta solução foi preparada a partir de duas soluções. A primeira foi preparada a partir de 45 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) em 500 mL de água e a segunda a partir de 15 g de zinco em pó em 25 mL de água. Posteriormente, a solução de zinco foi adicionada lentamente à solução de cobre até a formação de um precipitado castanho. O precipitado formado foi lavado várias vezes com água e o mesmo foi armazenado em um frasco de vidro com um volume de água de três vezes o volume de precipitado sendo esta mantida em “Freezer”.

3.3.1.2 Ativação da sílica

A sílica gel 100 63 – 200 μm da *EMD Chemicals Inc.* foi ativada por 12 horas a uma temperatura de 500 °C em uma mufla.

3.3.1.3 Preparação das amostras

Foi pesada em uma balança analítica 100 mg de amostra e posteriormente diluída em 10 mL de ciclohexano, tendo em conta agitação constante para obter uma melhor homogeneização.

3.3.1.4 Preparação da coluna cromatográfica aberta

Utilizou-se uma coluna de vidro borocilicato com placa sinterizada, posteriormente foi colocado algodão extraído com clorofórmio no fundo da coluna, deixando aproximadamente 2 cm de espessura. Em seguida, aproximadamente, 1 cm de solução de cobre coloidal foi adicionada. A coluna foi lavada várias vezes com acetona e a última lavagem foi feita com pentano, para retirar a água. A continuação, foi feito o empacotamento da coluna; preenchida com n-pentano, e então, foi colocada, lentamente, a sílica gel 100 ativada, em uma proporção de aproximadamente 0.10 g de amostra para 17.0 g de sílica. O empacotamento foi feito lentamente e com cuidado para evitar a formação de caminhos preferenciais e, também, para que a coluna não secasse. Uma vez feito o empacotamento da coluna, a amostra diluída com ciclohexano foi

colocada no topo da coluna. Na Figura 3.8 apresenta-se o procedimento da preparação da coluna cromatográfica aberta.



Figura 3.8 Preparação da coluna cromatográfica aberta com a adição da amostra de petróleo.

Posteriormente, foi feita a extração das frações parafínicas, com a adição de 30 mL de n-pentano puro, como se mostra na Figura 3.9. A fração coletada era incolor, indicando que, possivelmente as parafinas estavam eluindo da coluna.



Figura 3.9 Coluna cromatográfica aberta com a adição do solvente n-pentano puro.

Para cada amostra de resíduo do destilador molecular, assim como, o resíduo da destilação atmosférica, a sílica utilizada no experimento anterior foi descartada e uma nova coluna foi preparada.

As amostras coletadas nesta etapa de pré-separação foram evaporadas para concentrar os compostos em interesse e assim leva-las para a análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

3.4 MÉTODO ANALÍTICO PARA RESÍDUOS PESADOS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG/EM).

As frações parafínicas pré-separadas descritas anteriormente são levadas a análise de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG/EM). Foi utilizado o sistema Cromatográfico *Saturn*® 2000 CG/EM (Figura 3.10) instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ/UNICAMP.



Figura 3.10 Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG/EM) do LRAC/FEQ.

O sistema consta de cinco partes fundamentais, sendo, o gás de arraste, o injetor, coluna cromatográfica, espectrômetro de massa e o registrador ou sistema de tratamento de dados.

3.4.1 GÁS DE ARRASTE

A finalidade do gás de arraste é levar as moléculas que vão ser separadas do injetor até o detector, passando pela coluna onde a separação irá ocorrer. Foi utilizado como gás de arraste, o

Hélio, por não interagir com a fase estacionária e nem com a amostra, além de ser barato e de fácil obtenção. A pressão de operação do gás de arraste foi de 8 *psi*.

3.4.2 INJETOR

Esta etapa do sistema cromatográfico é de grande importância para a boa resolução e obtenção dos picos, já que é totalmente dependente da forma da injeção na coluna. As condições apropriadas para a injeção dependem do material a ser introduzido, além do volume e a temperatura do injetor.

Como as amostras analisadas são líquidas e estão representadas pelas frações parafínicas dos resíduos pesados, contendo uma faixa ampla de hidrocarbonetos é preciso que a temperatura do injetor seja elevada para poder identificar o maior número de compostos por sua volatilização. Foi utilizada uma temperatura inicial de 250°C no injetor.

3.4.3 TIPO DE COLUNA

Foi utilizada uma coluna capilar cromatográfica *CP-WAX*, modelo *58/FFAP* marca *VARIAN* de 50 *m* de comprimento com um diâmetro interno de 0.32 *mm* e 0.2 *mm* de diâmetro de fase. A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C com tempo térmico de estabilização de 2 minutos. A taxa de aquecimento utilizada na coluna foi de 5 °C/*min*.

3.4.4 ESPECTRÔMETRO DE MASSA

O espectrômetro de massas mede a razão massas/carga (*m/z*) de íons que são produzidos pela amostra. Utilizando uma razão mínima de massa de 20 *m/z* e máxima de 650 *m/z* para um tempo total de 120 minutos. O tipo de analisador utilizado nos ensaios de *CG/EM* para os resíduos foi *ion trapp*, analisador de massa que utiliza armadilha de íons.

3.4.5 SISTEMA DE TRATAMENTO DE DADOS

O software utilizado para a interpretação dos picos e as respectivas análises foi a *Workstation Varian 5.0*, é um programa de fácil manuseio que opera em *Microsoft Windows®*. Neste software

obtêm-se os cromatogramas e espectros de massa, contendo uma ampla biblioteca de dados de compostos, sendo de grande ajuda para a comparação e posterior identificação das diferentes substâncias.

3.5 METODOLOGIA UTILIZADA PARA O CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER DE CO₂

Os passos anteriores representam a caracterização das amostras de resíduos pesados de petróleo antes de ser irradiados. Nesta parte, é descrito o procedimento experimental empregado

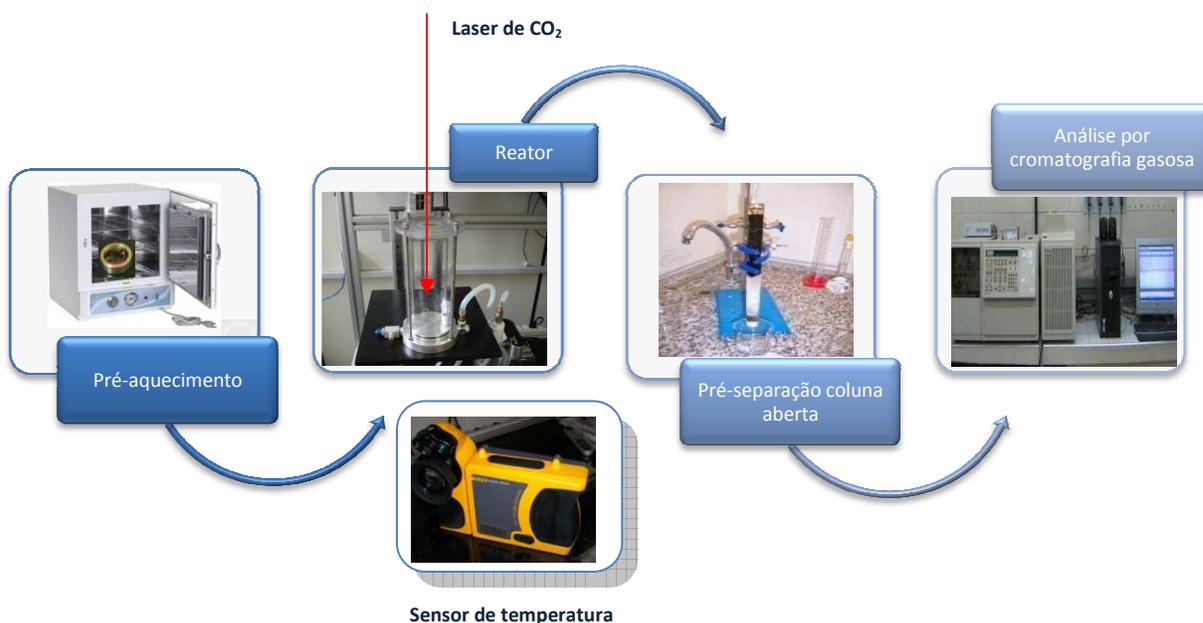


Figura 3.11 Esquema representativo do procedimento de *Laser Cracking* para os resíduos de petróleo.

para a irradiação das amostras, ou seja, o método *Laser Cracking* utilizando como fonte de irradiação o laser de CO₂. Na Figura 3.11, apresenta um breve esquema do procedimento experimental empregado para a irradiação das amostras de resíduos.

3.5.1 PRÉ-AQUECIMENTO DOS RESÍDUOS PESADOS

O resíduo obtido pela destilação atmosférica *C* ($400^{\circ}\text{C}+$), assim como, os resíduos obtidos pelo destilador molecular (*R1*, *R2*, *R3*, *R4* e *R5*) foram pré-aquecidos antes de ser irradiados pelo laser. As amostras primeiramente foram colocadas em um molde metálico cilíndrico, com um raio de 1 cm e 5 mm de profundidade, como é apresentado na Figura 3.12. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma estufa e aquecidas até uma temperatura de 250°C .



Figura 3.12 Molde metálico cilíndrico contendo um resíduo pesado de petróleo

3.5.2 REATOR LASER CRACKING

Um reator foi construído como aparece na Figura 3.13, com um diâmetro de 10 cm e uma altura de 20 cm , sendo a base em aço inox. Na parte superior do reator, há uma lente de seleneto de zinco (ZnSe) que é um material transparente ao comprimento de onda do laser de CO_2 , que permite a passagem do feixe sem alterar as propriedades do laser (potência, diâmetro feixe ou velocidade de varredura). A lente tem um diâmetro de $5,08\text{ cm}$ e um comprimento de $3,5\text{ mm}$. O reator é totalmente hermético, impossibilitando a saída dos gases de reação, exceto pelas saídas específicas, e em seu fundo é colocada a amostra que vai ser irradiada. Na base do reator encontram-se duas mangueiras em saídas específicas: uma é para a entrada do nitrogênio gasoso como gás inerte, e a segunda para a coleta e análise dos gases de reação.



Figura 3.13 Reator *laser cracking* para a irradiação dos resíduos de petróleo.

Um feixe laser de CO_2 penetra a lente do reator e irradia amostra, com uma potência entre 5 – 100 W, dependendo da condição planejada experimentalmente. O reator é aberto e a amostra no molde metálico é levada para pré-separação em coluna cromatográfica aberta, descrita anteriormente, para fazer depois uma análise das frações parafínicas pela técnica *CG/EM*.

3.5.3 SENSORIAMENTO DA TEMPERATURA.

Enquanto a amostra de resíduo pesado está sendo irradiada, a temperatura do volume de massa é monitorizada em tempo real por meio de um Termógrafo. O Termógrafo utilizado foi o modelo *Ti50 IR FlexCam®* da marca *FLUKE®* (Figura 3.14).



Figura 3.14 Termógrafo utilizado para o monitoramento da temperatura na técnica do laser cracking.

O comportamento térmico do material é medido a cada instante de tempo pelo termógrafo de forma pré-determinada e é registrada a variação da temperatura do resíduo antes, durante e após a irradiação do laser por meio de um termograma tal como é apresentado na Figura 3.15.

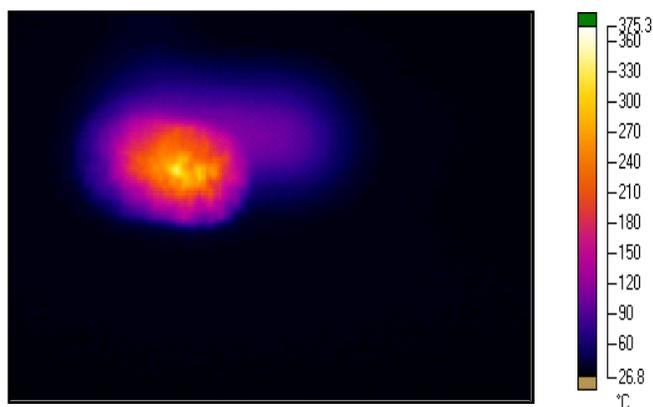


Figura 3.15 Termograma em tempo real de um resíduo pesado de petróleo.

3.6 CONCLUSÕES

A caracterização dos resíduos pesados de petróleo é um passo importante para o desenvolvimento do processo de *Laser Cracking*, incluindo a avaliação de propriedades físico-químicas e térmicas fundamentais não só para o processo experimental mas também para a simulação computacional que descreve o comportamento térmico do material durante e pós a irradiação com laser.

A metodologia descrita neste capítulo permite dar uma perspectiva mais objetiva do processamento de resíduos pesados pelo método de *Laser Cracking*, explicando, detalhadamente, as condições utilizadas para as etapas posteriores.

CAPÍTULO 4
AVALIAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
TÉRMICA DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO

4. AVALIAÇÃO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TÉRMICA DOS RESÍDUOS PESADOS E ULTRA PESADOS DE PETRÓLEO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos das propriedades físico-químicas e térmicas do resíduo pesado do petróleo *ETA C* (400°C+) e de seus cinco resíduos obtidos da destilação molecular.

4.1 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1 DENSIDADE RELATIVA, PESO MOLECULAR E GRAU °API

Os valores obtidos da densidade relativa (γ) do resíduo pesado *ETA C* (400°C+) e de seus resíduos ultra-pesados (*R1, R2, R3, R4 e R5*) obtidos pela destilação molecular são reportados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Densidades dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo *ETA* (400°C+)

| Resíduo | Densidade relativa a 20°C |
|-------------|------------------------------|
| C (400°C+) | 0,9700 |
| R1 (414°C+) | 0,9800 |
| R2 (440°C+) | 0,9808 |
| R3 (500°C+) | 0,9894 |
| R4 (653°C+) | 1,0150 |
| R5 (707°C+) | 1,0280 |

Os valores de peso molecular (*PM*) obtidos são apresentados na Tabela 4.3. Como era de se esperar, à medida que aumenta a temperatura do destilador molecular, maior é o peso molecular dos resíduos, devido à evaporação dos componentes mais leves.

Tabela 4.2 Peso Molecular dos resíduos pesados e Ultra-pesados do Petróleo *ETA C* (400°C+)

| Resíduo | Peso molecular a 60°C (g/mol) |
|--------------------|--|
| C (400°C+) | 541 |
| R1 (414°C+) | 549 |
| R2 (440°C+) | 596 |
| R3 (500°C+) | 613 |
| R4 (653°C+) | 634 |
| R5 (707°C+) | 661 |

O Grau °API que determina quão pesado um petróleo é, foi calculado segundo a descrição feita no capítulo 3 e os dados são reportados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Grau °API dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo *ETA C* (400°C+)

| Resíduo | Grau API |
|--------------------|-----------------|
| C (400°C+) | 12,5 |
| R1 (414°C+) | 12,3 |
| R2 (440°C+) | 12,2 |
| R3 (500°C+) | 11,0 |
| R4 (653°C+) | 7,4 |
| R5 (707°C+) | 5,6 |

4.1.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Os valores para a condutividade térmica (*k*) dos resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo *ETA C* (400°C+), apresenta-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Condutividade térmica dos resíduos pesados e Ultra-pesados do petróleo ETA (400°C+)

| Resíduo | Condutividade Térmica (k) (W/m · K) | | Resíduo | Condutividade Térmica (k) (W/m · K) | |
|--------------------|--|------------|--------------------|--|------------|
| C (400°C+) | <i>T(K)</i> | <i>(k)</i> | R3 (500°C+) | <i>T(K)</i> | <i>(k)</i> |
| | 270,72 | 0,1371 | | 267,62 | 0,1403 |
| | 280,02 | 0,1346 | | 278,98 | 0,1371 |
| | 300,68 | 0,1293 | | 290,35 | 0,1341 |
| | 335,82 | 0,1216 | | 300,68 | 0,1315 |
| | 350,28 | 0,1188 | | 330,65 | 0,1248 |
| | 685,93 | 0,0808 | | 350,28 | 0,1208 |
| | 702,55 | 0,0796 | | 576,13 | 0,0910 |
| | 725,72 | 0,0781 | | 642,69 | 0,0854 |
| | 752,28 | 0,0765 | | 702,53 | 0,0811 |
| | 762,47 | 0,0759 | | 755,12 | 0,0777 |
| | 776,18 | 0,0750 | | 871,76 | 0,0713 |
| R1 (414°C+) | 260,38 | 0,1417 | R4 (653°C+) | 260,38 | 0,1444 |
| | 275,88 | 0,1372 | | 290,35 | 0,1360 |
| | 290,35 | 0,1334 | | 308,95 | 0,1314 |
| | 300,68 | 0,1308 | | 350,28 | 0,1225 |
| | 350,28 | 0,1202 | | 575,51 | 0,0924 |
| | 580,75 | 0,0901 | | 607,45 | 0,0896 |
| | 610,05 | 0,0875 | | 650,08 | 0,0861 |
| | 650,01 | 0,0844 | | 700,63 | 0,0824 |
| | 700,55 | 0,0807 | | 740,16 | 0,0798 |
| | 732,20 | 0,0787 | | 800,07 | 0,0762 |
| 801,57 | 0,0745 | 818,39 | 0,0752 | | |
| R2 (440°C+) | 260,38 | 0,1417 | R5 (707°C+) | 260,38 | 0,1455 |
| | 270,72 | 0,1387 | | 280,02 | 0,1397 |
| | 300,68 | 0,1309 | | 311,02 | 0,1319 |
| | 320,32 | 0,1264 | | 338,92 | 0,1257 |
| | 340,98 | 0,1220 | | 352,35 | 0,1230 |
| | 689,98 | 0,0815 | | 580,72 | 0,0926 |
| | 740,38 | 0,0782 | | 620,66 | 0,0891 |
| | 753,72 | 0,0773 | | 660,62 | 0,0859 |
| | 770,06 | 0,0764 | | 700,54 | 0,0830 |
| | 791,76 | 0,0751 | | 750,70 | 0,0797 |
| 802,46 | 0,0745 | 801,26 | 0,0767 | | |

A profundidade de absorção óptica (δ) foi determinada utilizando o valor da transmitância obtido no espectro infravermelho, associado ao comprimento de onda do laser de CO₂ (10,60 μ m). A Figura 4.1, representa as transmitâncias para os resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo ETA, a linha vermelha identifica o inverso do comprimento de onda para o

laser de CO₂ (943,3 cm⁻¹); os valores da profundidade de absorção óptica são mostrados na Tabela 4.5.

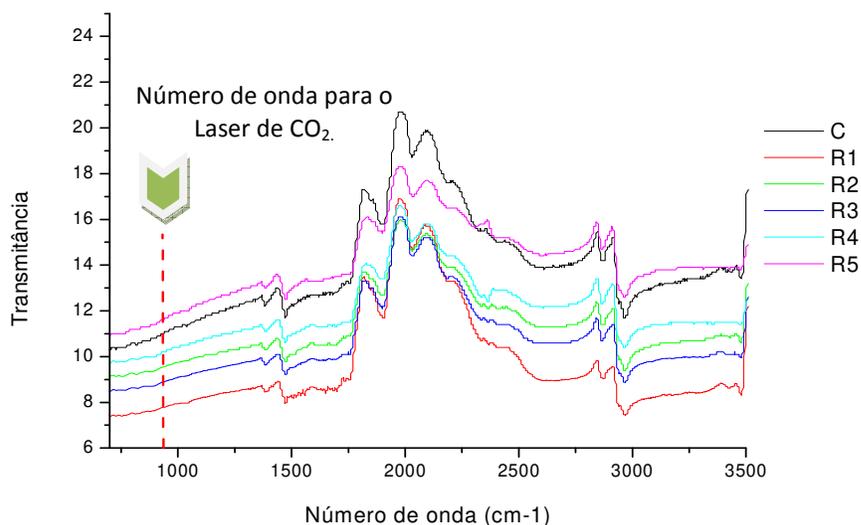


Figura 4.1 Espectros infravermelhos para os resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo ETA.

Tabela 4.5 Valores de transmitância e profundidade de absorção óptica dos resíduos de petróleo ETA.

| Resíduo | % Transmitância | Profundidade de absorção óptica (δ) [mm] |
|-------------|-----------------|---|
| C (400°C+) | 11,50 | 0,925 |
| R1 (414°C+) | 8,05 | 0,794 |
| R2 (440°C+) | 9,89 | 0,864 |
| R3 (500°C+) | 9,22 | 0,839 |
| R4 (653°C+) | 10,60 | 0,891 |
| R5 (707°C+) | 12,2 | 0,951 |

A análise da profundidade de absorção mostrou a importância de saber o comportamento óptico dos resíduos sob a ação da radiação infravermelha. Os resultados extraídos da equação 3.2, apresentados na Tabela 4.5, mostram as pequenas profundidades em que ocorrem as absorções de energia. Com relação a este aspecto importante, deve ser considerado que quase toda a energia é efetivamente absorvida, mesmo que em uma camada relativamente fina da amostra. Esta forte absorção comprova a eficiência da aplicação do laser de CO₂ no craqueamento térmico das amostras. Especificamente no caso dos resíduos ultra-pesados do petróleo *ETA* obtidos na destilação molecular, o resíduo tende a absorver maior energia à medida que aumenta o peso molecular, demonstrado nesta etapa experimental.

O espectro infravermelho, além de reportar valores de transmitância para saber quanta energia poder ser absorvida por o resíduo, pode ser utilizado para identificar de uma forma qualitativa a presença de certos grupos moleculares presentes nos hidrocarbonetos. Como é apreciado na Figura 4.1, para todos os resíduos em uma banda entre 1550 – 1450 cm^{-1} a presença de grupos aromáticas é identificada, e na banda entre 1650 – 1550 cm^{-1} a vibração dos compostos com ligação dupla C=C do anel aromático se apresenta. (*Abdul-Halim, Mohammed, & Hankish, 1985*). Este resultado comparado com a caracterização mediante o teste analítico *S.A.R.A* para os mesmos resíduos feitos no trabalho de *Lopes Savioli (2008)* e desenvolvido pelo Centro de pesquisas da PETROBRAS (CENPES) reporta que todos os resíduos apresentam um teor aproximadamente de 47% de aromáticos totais, onde o conteúdo de aromáticos identificado pelo número de carbono aromático presentes nestes grupos aumenta para os resíduos mais pesados. Este fato é base para a continuação de nosso trabalho apresentado na análise térmica por *DSC* a elevadas temperaturas.

4.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA A BAIXAS TEMPERATURAS

Esta análise compreendida para uma faixa de temperatura de -20 a 80°C é base fundamental no processo de craqueamento térmico, sobre todo para a avaliação computacional do comportamento térmico no material, mediante a determinação dos valores de capacidade calorífica (C_p), entalpia (H) e teor de n-parafinas ($\%wax$).

A técnica mais utilizada para a análise térmica de petróleos e outros materiais tem sido a calorimetria diferencial de varredura (*DSC*) (*Zanier & Jackle, 1996*), (*Létoffé, Claudy, Garcin, & Volle, 1995*), (*Chen & Zhang, 2004*). Esta técnica é utilizada para o estudo de diversos fenômenos relacionados com o calor em materiais pelo monitoramento associado a câmbios na entalpia. Hoje em dia, a técnica por *DSC* é preferível a outras técnicas, tais como a análise térmica diferencial (*DTA*), porque tem a vantagem de proporcionar uma medida mais direta da energia que acompanha os câmbios físicos e químicos analisados (*Tan & Che Man, 2000*).

4.2.1.1 Capacidade Calorífica e Entalpia

Os valores da capacidade calorífica e entalpia para o resíduo *ETA C(400°C+)* e seus cinco resíduos obtidos na destilação molecular são ilustrados na Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

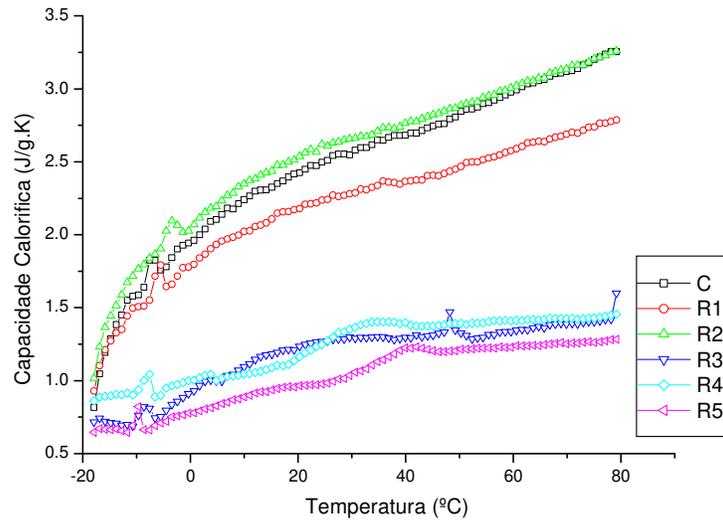


Figura 4.2 Curva da Capacidade Calorífica dos resíduos de petróleo obtida por DSC

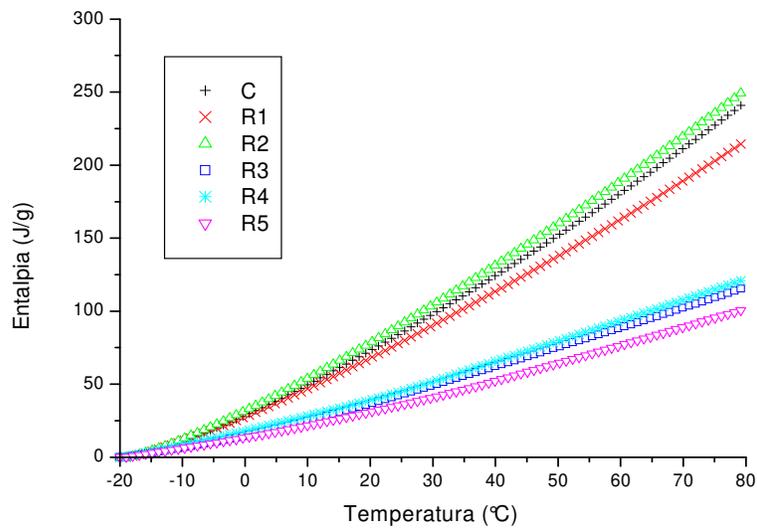


Figura 4.3 Curva de Entalpia dos resíduos de petróleo obtida por DSC

4.2.1.2 Teor de n-parafinas

O teor de n-parafinas (%wax) representado como uma fração cristalizada dentro da matriz de hidrocarbonetos pode ser determinada por *DSC* (Hansen, Larsen, Pedersen, & Nielsen, 1991). Foi calculado dividindo a medida de calor de fusão por uma entalpia de cristalização fictícia $\Delta H(T)$ quando a amostra esta totalmente cristalizada. Um valor de 200 J/g é assumido para a entalpia de cristalização (Léttofé, 2002). Valores entre 22,1 – 38,2% são reportados (Tabela 4.6), mostrando que com o aumento do peso molecular incrementa a quantidade de n-parafinas dentro da matriz. Geralmente, a quantidade de n-parafinas determinada por *DSC* é superior a valores obtidos por outras técnicas, devido ao cálculo da quantidade total da fração cristalizada dentro do petróleo (n-alcanos, iso-alcanos, ciclo-alcanos ,etc). (Léttofé, Claudy, Garcin, & Volle, 1994).

Tabela 4.6 Teor de n-parafinas totais dos resíduos pesados e ultra-pesados obtidos por *DSC*

| Resíduo | (%wax) |
|-------------|--------|
| C (400°C+) | 22,1 |
| R1 (414°C+) | 33,5 |
| R2 (440°C+) | 36,4 |
| R3 (500°C+) | 38,2 |
| R4 (653°C+) | 37,3 |
| R5 (707°C+) | 37,7 |

4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA A ELEVADAS TEMPERATURAS

O comportamento térmico a elevadas temperaturas do resíduo de petróleo *ETA C* ($400^{\circ}\text{C}+$) e seus resíduos ultra-pesados são ilustrados na Figura 4.4. É possível notar que todos os Termogramas apresentam um pico endotérmico entre $450 - 550^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Este comportamento é devido ao fato de que às altas temperaturas existe a ruptura da estrutura dos hidrocarbonetos dentro do resíduo de petróleo atribuído às reações de craqueamento dos produtos envolvidos no processo térmico (*Rosenvold, Dubow, & Rajeshwar, 1982*). A temperatura de craqueamento é definida como o ponto intermédio da curva endotérmica, os valores da entalpia e a capacidade calorífica de craqueamento são obtidos das Figuras 4.5-4.6 e reportadas na Tabela 4.7.

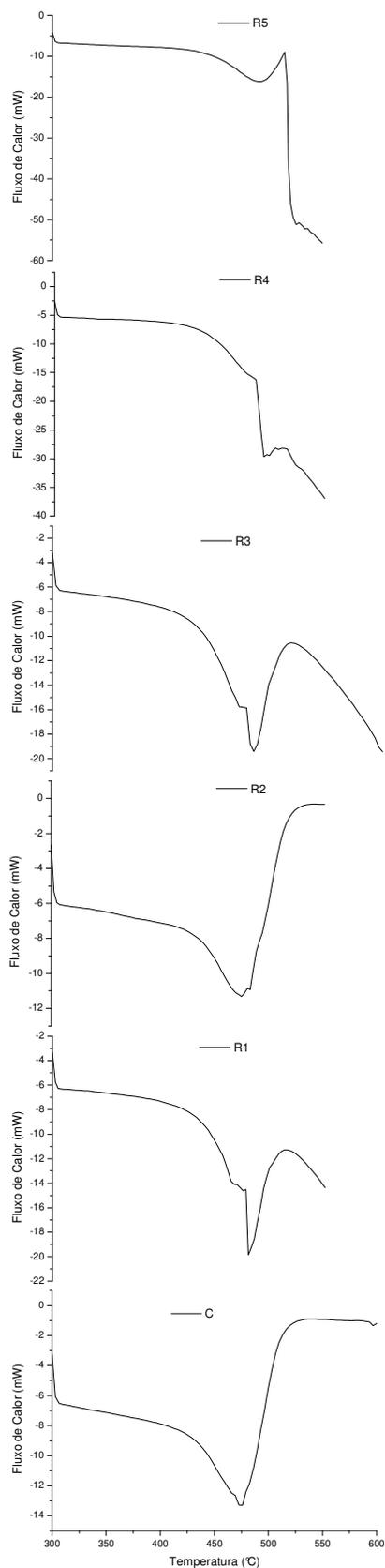


Tabela 4.7 Valores térmicos no comportamento a elevadas temperaturas

| Resíduo | T _{crack} (°C) | H _{crack} (J/g) | Cp _{crack} (J/g*K) |
|-------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| C (400°C+) | 480 | 816,3 | 5,066 |
| R1 (414°C+) | 483 | 933,1 | 6,304 |
| R2 (440°C+) | 480 | 758,5 | 7,616 |
| R3 (500°C+) | 493 | 945,3 | 8,939 |
| R4 (653°C+) | 498 | 926,9 | 12,529 |
| R5 (707°C+) | 523 | 1375,9 | 24,233 |

Figura 4.4 Termogramas DSC do Comportamento Térmico a Elevadas Temperaturas dos resíduos pesados e ultra-pesados do petróleo ETA (400°C+)

Na análise térmica a elevadas temperaturas, a curva de entalpia explica o comportamento das reações químicas existentes (Figura 4.5), na qual os resíduos mais pesados tem um comportamento diferente ao inicial, incrementando os valores de entalpia em uma faixa de temperatura entre 400 – 550 °C gerado pela energia liberada em grande parte do rompimento de grupos aromáticos, demonstrado por trabalhos prévios para estes resíduos pesados e ultra pesados que apresentam uma quantidade considerável de frações aromáticas característica dos resíduos com maior peso molecular; além disso, esse comportamento também é gerado pelas reações de craqueamento das moléculas maiores de hidrocarbonetos. Este resultado é consequência do aumento da temperatura de craqueamento e da entalpia na medida em que o resíduo se faz mais pesado, precisando de maior energia para superar a energia da ligação dependendo do grupo presente (Tabela 2.6).

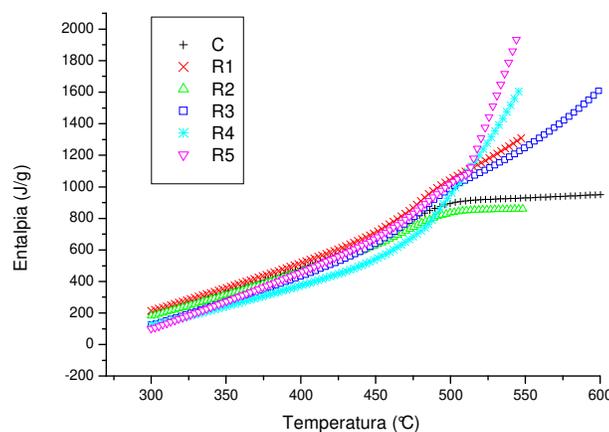


Figura 4.5 Termograma DSC de Entalpia para o comportamento térmico as elevadas temperaturas

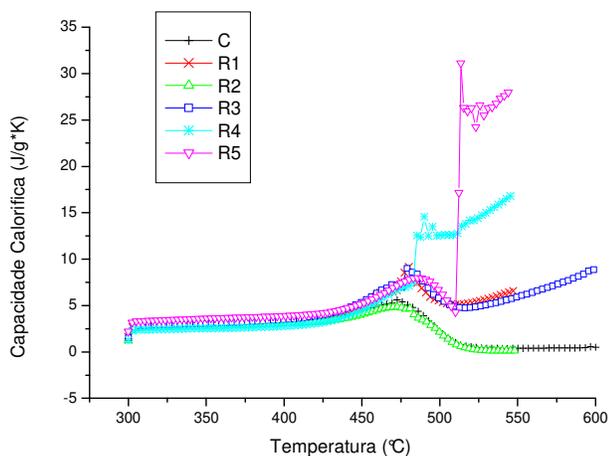


Figura 4.6 Termograma DSC de Capacidade Calorífica no comportamento térmico a elevadas temperaturas

4.3 CONCLUSÕES

A caracterização térmica do resíduo pesado de petróleo e seus resíduos ultra - pesados por *DSC* permite determinar eficazmente as propriedades térmicas como capacidade calorífica, entalpia e teor de n-parafinas. Além de isso, a análise térmica a elevadas temperaturas permite prever o comportamento das reações de craqueamento dos hidrocarbonetos dentro do resíduo.

A caracterização físico-química e térmica dos resíduos pesados e ultra pesados pode ser considerada como uma contribuição para a literatura como novos dados experimentais para a modelagem computacional na separação de processos como a destilação molecular, bem como o processo de craqueamento térmico por laser de CO₂.

CAPÍTULO 5
ANÁLISE CROMATOGRÁFICA ANTES DO CRAQUEAMENTO
TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER

5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA ANTES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER

Neste capítulo, analisa-se o resíduo pesado do petróleo *ETA* (400°C+) e seus cinco resíduos ultra-pesados obtidos da destilação molecular por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (*CG/EM*).

5.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA COM ESPECTROSCOPIA DE MASSA (CG/EM) DOS RESÍDUOS PESADOS E ULTRA PESADOS ANTES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO POR RADIAÇÃO LASER.

A análise dos resíduos pesados é fundamental na identificação dos compostos antes da irradiação laser para o craqueamento térmico. Esta identificação foi feita por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de massa (*CG/EM*) com uma prévia separação em coluna cromatográfica aberta das frações parafínicas, o procedimento descrito no Capítulo 3 permite identificar os possíveis compostos comparando os tempos de retenção e os espectros de massas em uma faixa de relação massa/carga.

A seguir apresenta-se os diferentes cromatogramas obtidos por *CG/EM* para os seis resíduos pesados e ultra pesados de petróleo *ETA*, onde o teor é dado em porcentagem em massa.

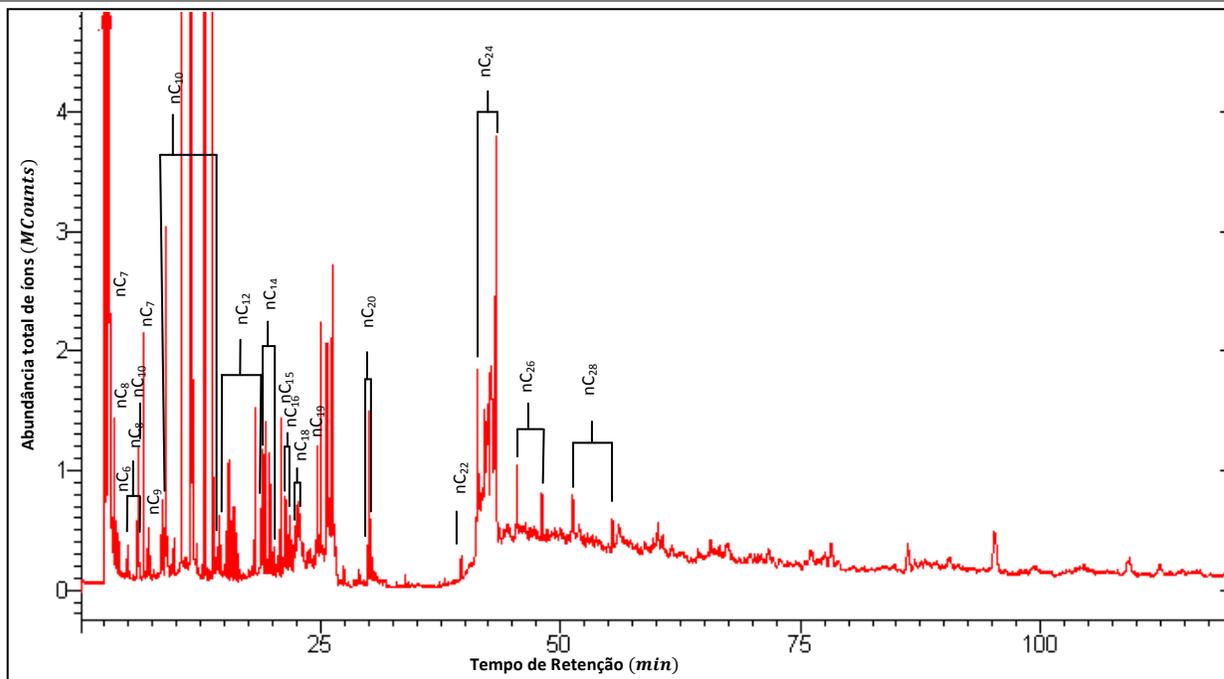


Figura 5.1 Cromatograma (CG/EM) do resíduo pesado *ETA* (400°C+) antes da irradiação

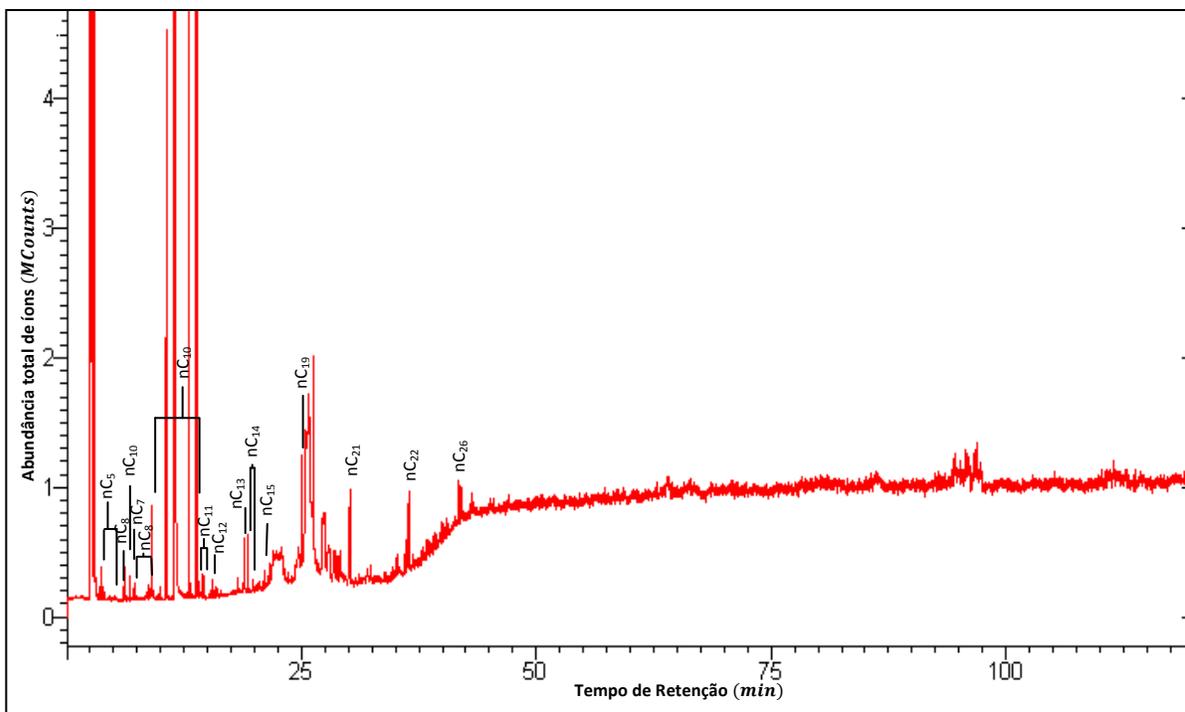


Figura 5.2 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado *ETA* R1 (414°C+) antes da irradiação

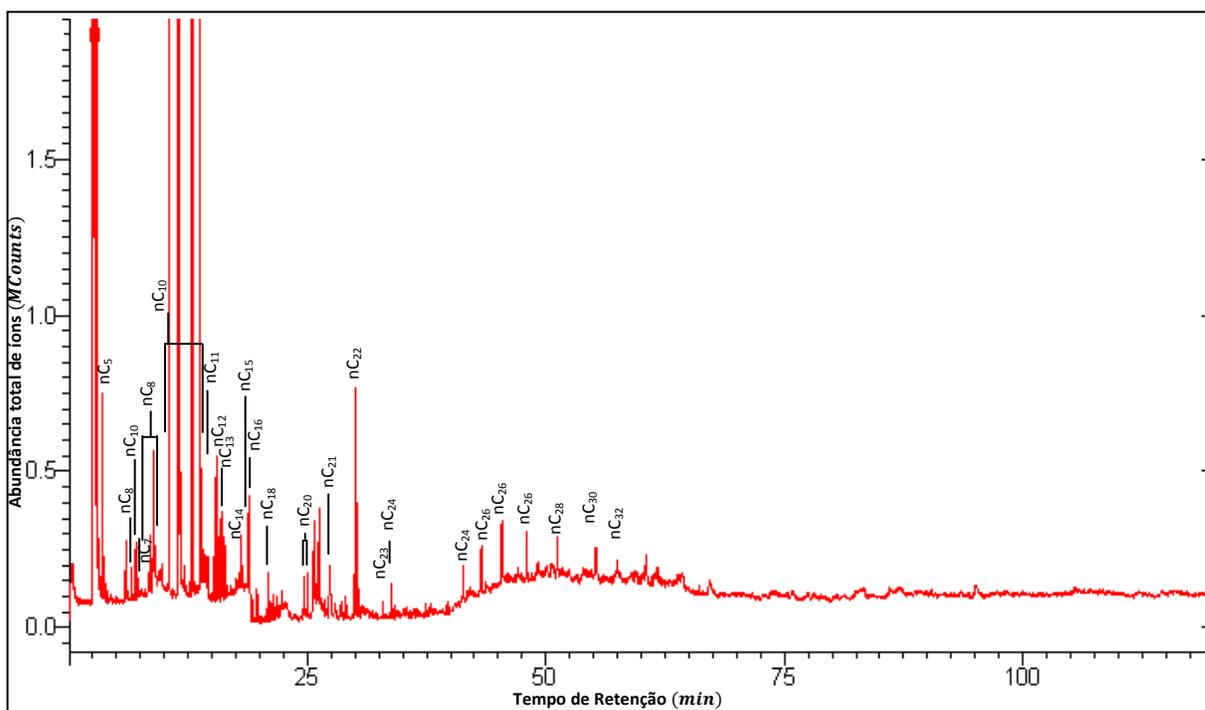


Figura 5.3 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado *ETA R2* (440°C+) antes da irradiação

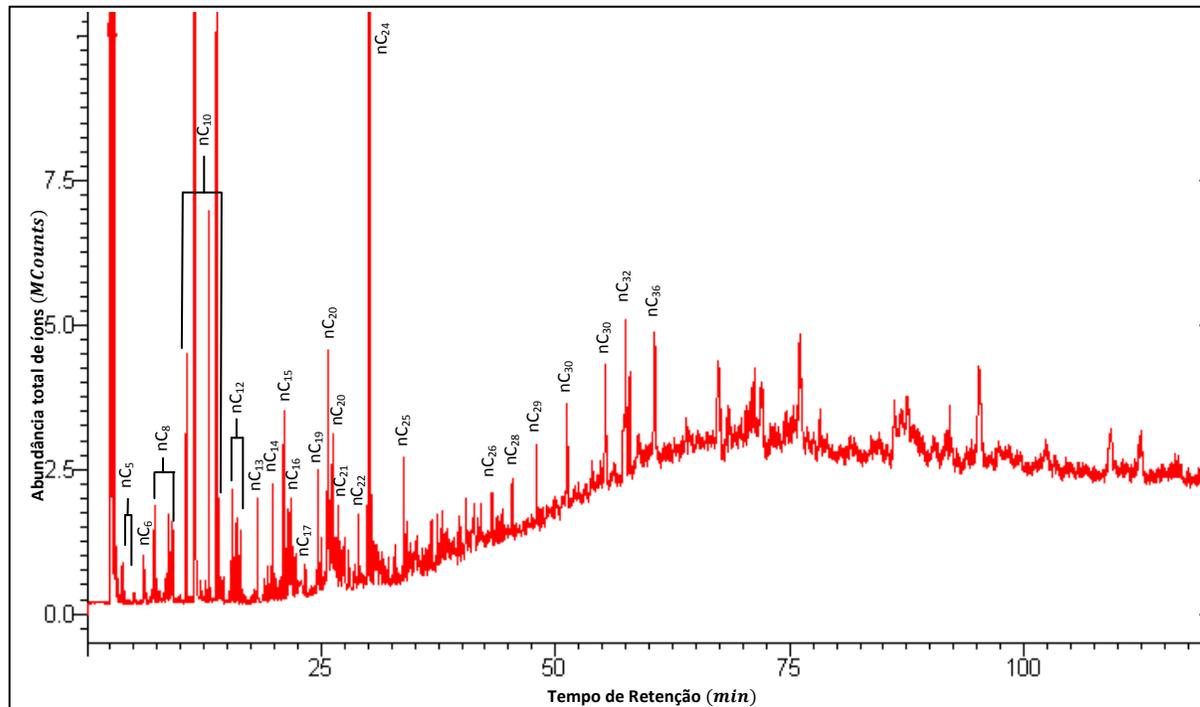


Figura 5.4 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado *ETA R3* (500°C+) antes da irradiação

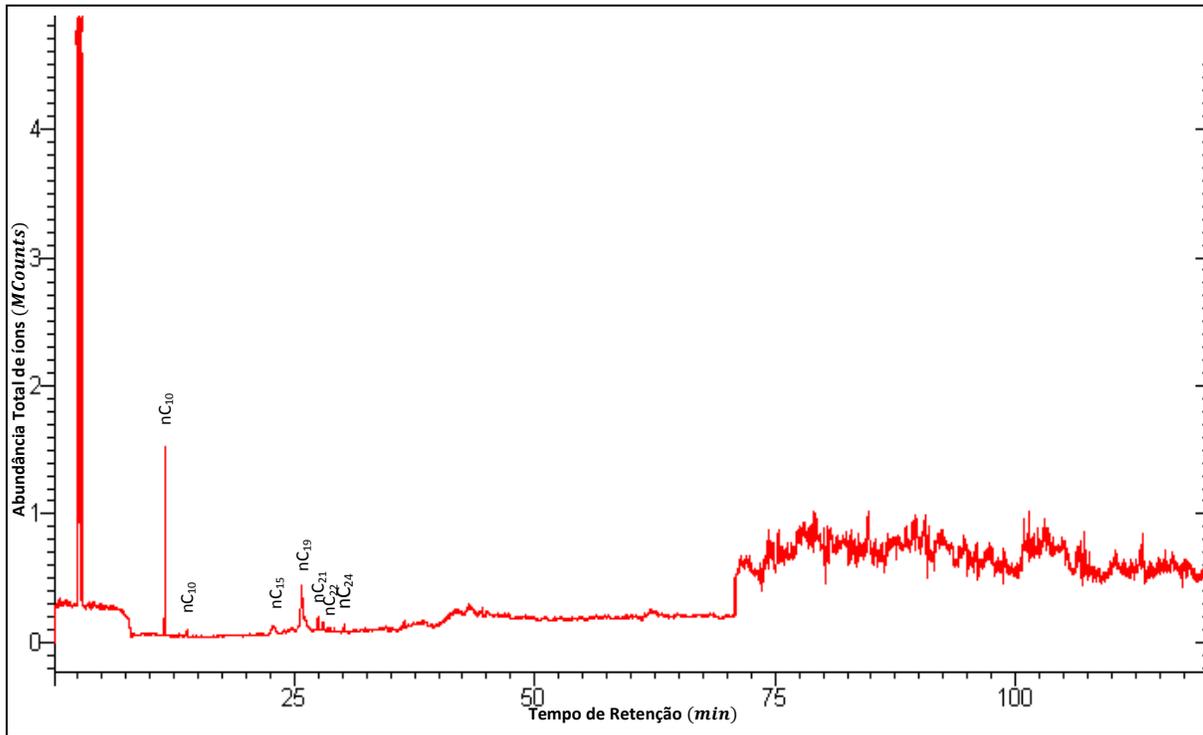


Figura 5.5 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R4 (653°C +) antes da irradiação

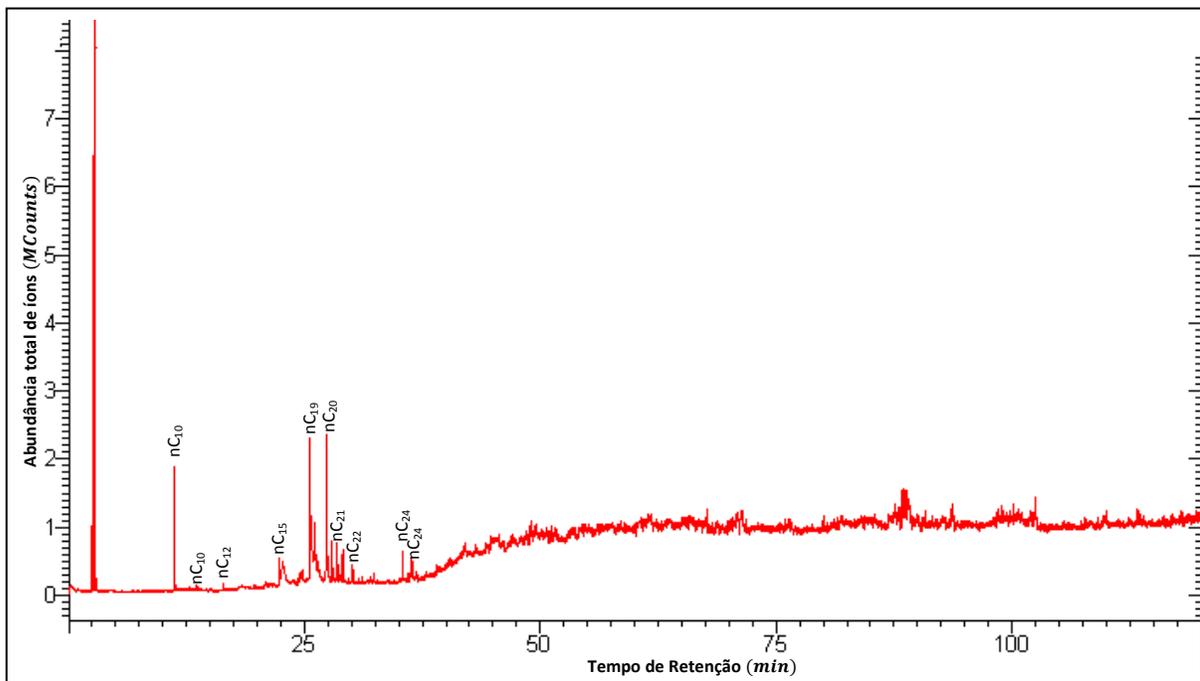


Figura 5.6 Cromatograma (CG/EM) do resíduo ultra pesado ETA R5 (707°C +) antes da irradiação

A análise qualitativa dos cromatogramas anteriores baseados nos tempos de retenção indica uma ampla diferença na composição parafínica dos resíduos obtidos na destilação molecular. Observa-se que as frações obtidas para os resíduos com menores *TAE* reportam maior quantidade de picos antes dos 25 minutos, faixa correspondente a parafinas menores de 19 carbonos. O resíduo pesado *ETA* procedente da destilação atmosférica (*C*) tem uma ampla quantidade de compostos leves de hidrocarbonetos com 10 carbonos, assim como de 7 e 12 carbonos. Em relação a hidrocarbonetos leves ($C_5 - C_8$) são identificados nos resíduos com menor peso molecular (*C, R1, R2, R3*).

Os hidrocarbonetos de 10 carbonos foram identificados em todos os resíduos, mas são mais abundantes nos resíduos *C, R1 e R2*, onde o último tem uma presença notória de hidrocarbonetos pesados ($C_{24} - C_{28}$). O resíduo *R3* apresenta uma distribuição mais equitativa no transcurso do tempo de análise, identificando a presença de hidrocarbonetos parafínicos de 5 até 36 carbonos. Os resíduos ultra pesados *R4 e R5* mostram pouca atividade de parafinas na faixa detectável pela técnica *CG/EM* devido ao elevado peso molecular, mas a presença de hidrocarbonetos pesados ($C_{19} - C_{24}$) é considerada comparada com os outros resíduos.

A metodologia empregada para extração em coluna cromatográfica aberta permite a extração de parafinas, mas o uso de n-pentano como solvente permite também extrair alguns grupos aromáticos leves de 6 a 10 carbonos. Resultado obtido na identificação por *CG/EM* para os picos com maior intensidade entre os 8,8-13,9 minutos de retenção sendo característico de compostos aromáticos tipo $C_{10}H_{16}$. Uma posterior análise quantitativa mediante a integração das áreas determinou-se que o teor de hidrocarbonetos para os resíduos pesados *C* e seus dois resíduos ultra pesados *R1 e R2* têm aproximadamente 60% em C_{10} , enquanto os resíduos *R3 e R5* apresentam 20% e o resíduo *R4* um 50% (Tabela 5.1). Este último incrementou o valor comparado com *R3 e R5* devido a que deve possuir em sua estrutura hidrocarbonetos de elevado peso molecular que não são detectáveis pela técnica *CG/EM* ($> C_{36}$).

Tabela 5.1 Teor em massa de hidrocarbonetos presentes nos resíduos pesados e ultra pesados do petróleo *ETA* determinados por CG/EM

| # C | C | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C5 | | 1,27 | 4,93 | 1,36 | | |
| C6 | 1,31 | | | 0,67 | | |
| C7 | 4,36 | 0,83 | 1,02 | | | |
| C8 | 0,53 | 1,40 | 4,60 | 3,04 | | |
| C9 | 0,40 | | | | | |
| C10 | 72,46 | 77,76 | 60,62 | 19,48 | 50,82 | 21,79 |
| C11 | | 0,96 | 1,72 | | | |
| C12 | 2,36 | 0,50 | 3,91 | 3,51 | | 1,25 |
| C13 | | 1,55 | 0,72 | 3,87 | | |
| C14 | 1,02 | 2,06 | 1,11 | 1,64 | | |
| C15 | 0,38 | 3,49 | 1,15 | 4,23 | 29,47 | 2,93 |
| C16 | 1,41 | | 0,98 | 1,39 | | |
| C17 | | | | 0,52 | | |
| C18 | 1,65 | | 0,86 | | | |
| C19 | 0,95 | | 1,01 | 1,72 | 8,34 | 13,13 |
| C20 | 1,88 | | 3,02 | 10,24 | | 25,98 |
| C21 | | 3,50 | 1,24 | | 6,78 | 14,11 |
| C22 | 0,26 | 2,93 | 4,89 | 3,59 | 2,36 | 12,64 |
| C24 | 7,36 | | 0,98 | 14,18 | 2,17 | 8,18 |
| C25 | | | | 2,44 | | |
| C26 | 1,69 | 2,92 | 2,16 | 1,06 | | |
| C28 | 1,81 | | 2,05 | 4,16 | | |
| C30 | | | 2,00 | 10,74 | | |
| C32 | | | 1,05 | 5,12 | | |
| C36 | | | | 6,99 | | |

A complexidade da composição dos resíduos pesados e ultra pesados do petróleo *ETA* é responsável pela irregularidade da linha base nos cromatogramas e pela pouca seletividade apresentada, mas a sensibilidade do espectrômetro de massa e sua ampla biblioteca de espectros permitiu uma correta identificação dos compostos. Igualmente o tempo de operação utilizado pelo equipamento garantiu ser suficiente para as análises realizadas, gerando um perfil de

aquecimento favorável para obter intervalos de tempos de retenção razoáveis para os diferentes compostos.

5.2 CONCLUSÕES

A análise reportou uma grande quantidade de hidrocarbonetos pesados, característicos dos resíduos com maior peso molecular. Além de possuir uma ampla faixa de compostos pesados a maioria das amostras apresentou uma predominância em hidrocarbonetos C_{10} , com maior abundância nos resíduos de menor peso molecular.

A identificação de hidrocarbonetos de resíduos pesados e ultra-pesados utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (*CG/EM*) permite estimar a composição dos possíveis compostos presentes em resíduos pesados e ultra pesados de petróleo.

CAPÍTULO 6
CRAQUEAMENTO TÉRMICO VIA LASER DE CO₂ DOS RESÍDUOS
ULTRA PESADOS DE PETRÓLEO

6. CRAQUEAMENTO TÉRMICO VIA LASER DE CO₂ DOS RESÍDUOS ULTRA PESADOS DE PETRÓLEO.

Neste capítulo é apresentada a avaliação da técnica de craqueamento térmico via laser de CO₂ em resíduos ultra pesados do petróleo *ETA*, sob uma condição experimental de irradiação para uma posterior comprovação por análise cromatográfica gasosa, acoplada, a espectroscopia de massa (*CG/EM*).

6.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO VIA LASER DE CO₂

O craqueamento térmico das frações pesadas e ultra pesadas de petróleo utilizando radiação via laser de CO₂ foi realizado segundo a metodologia descrita no capítulo 3. Foram irradiadas os três resíduos ultra pesados do petróleo *ETA* (*R3, R4, R5*) obtidos da destilação molecular, sob uma condição experimental de radiação.

A condição de irradiação consistiu em fazer operar o laser de CO₂ com uma potência de 25 W e uma velocidade de varredura de 1595 mm/s, programadas e controladas até alcançar a temperatura de craqueamento que forem monitorizadas em tempo real pelo termógrafo. Uma vez irradiadas as amostras de resíduos a fração craqueada foi pré-separada com a técnica de coluna cromatográfica aberta para a extração das frações parafínicas para ser levadas finalmente a análise por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (*CG/EM*) segundo a metodologia descrita no capítulo 3.

6.2 AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE CRAQUEAMENTO VIA LASER DE CO₂ POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASSA (CG/EM)

A avaliação da técnica consiste em comparar por *CG/EM* as amostras irradiadas pelo laser de CO₂ com as amostras dos resíduos procedentes da destilação molecular, sendo previamente já caracterizados em capítulos anteriores. A continuação apresenta-se a comparação para cada resíduo ultra pesado antes e depois da condição de irradiação.

6.2.1 RESÍDUO ULTRA PESADO DO PETRÓLEO ETA R3 (500°C +)

Este resíduo depois de ser irradiado pelo laser de CO₂ apresenta uma redução de compostos na faixa C₁₀ – C₂₄, favorecendo a formação de compostos entre C₆ e C₈ entre os quais sobressaem compostos aromáticos de fórmula C₈H₁₀ não encontrados antes de ser irradiados e que correspondem com alta probabilidade a etilbenzeno, σ -xileno e ρ -xileno (Figura 6.1). Os compostos que não formarem hidrocarbonetos entre os 6 e 8 carbonos puderem reagir e sair em na fração gasosa (C₁ – C₃).

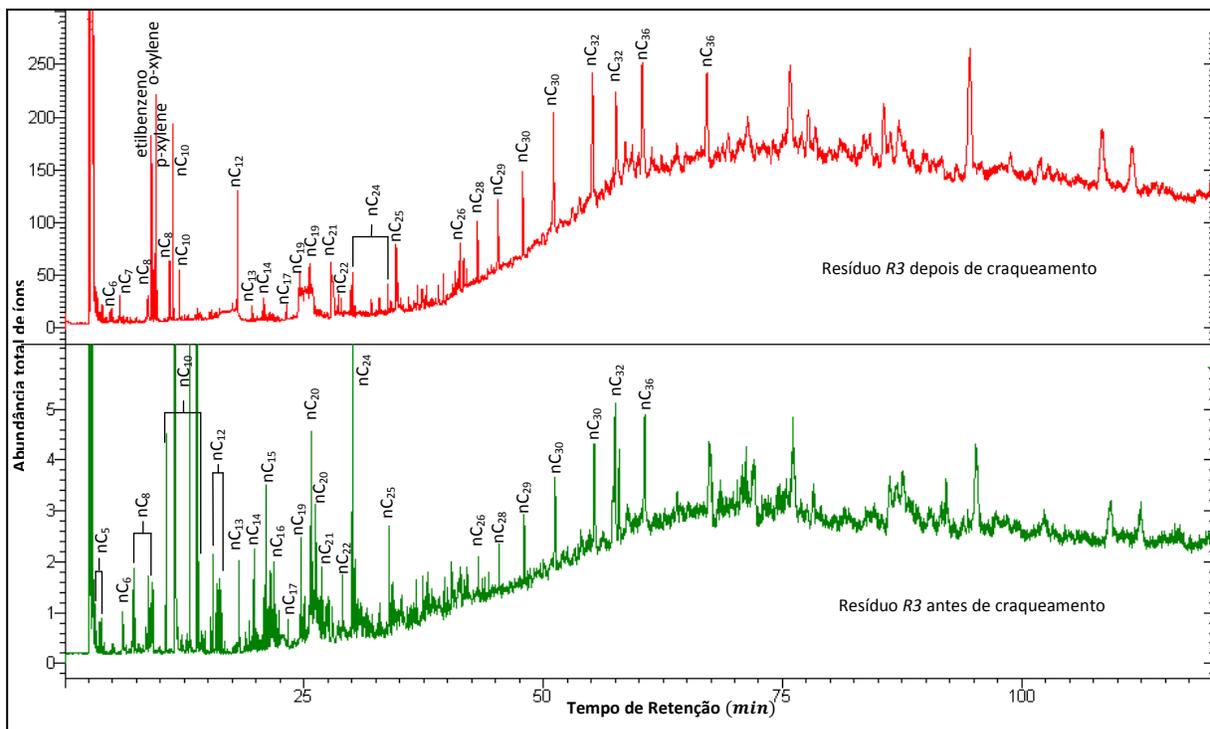


Figura 6.1 Cromatograma do resíduo ultra pesado *ETA R3* (500°C+) antes e depois da radiação laser

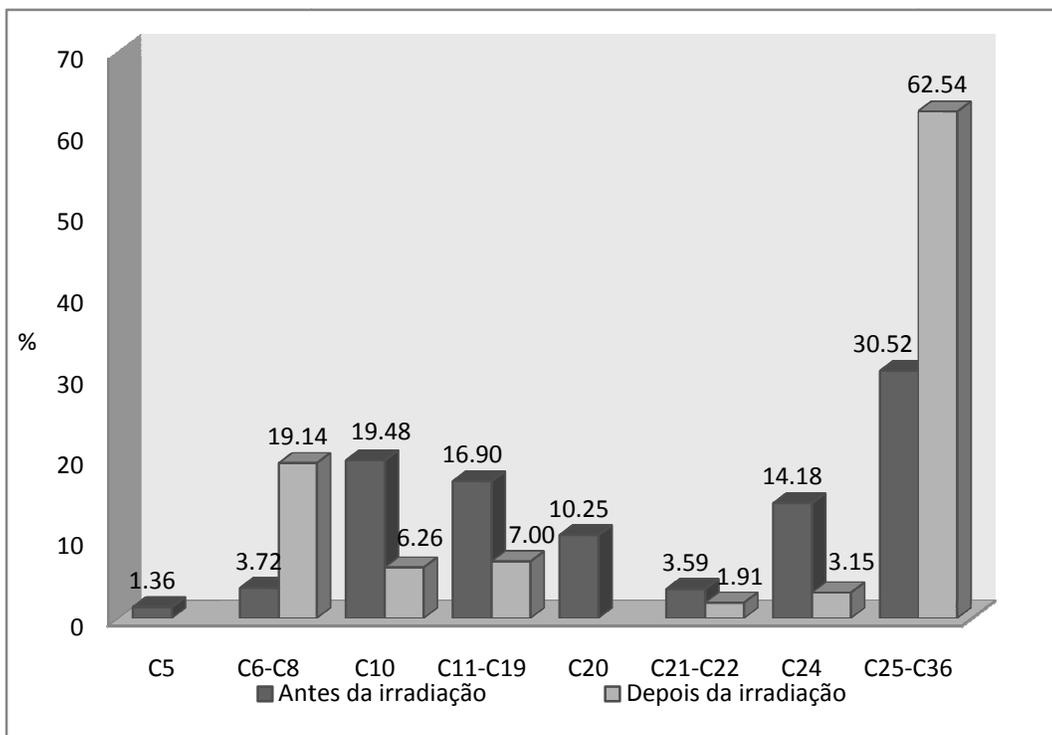


Figura 6.2 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo *ETA R3* (500°C+) antes e depois da irradiação com o laser de CO₂

Como pode-se apreciar na Figura 6.2 a quantidade de compostos entre C₂₅ – C₃₆ foi duplicada, indicando a ruptura de estruturas moleculares de maior tamanho (> C₃₆) em compostos de menor peso molecular detectáveis pelo CG/EM, cabe dizer que a ruptura de hidrocarbonetos com cadeias de carbono maiores é favorável em comparação com os de menores devido a instabilidade geométrica.

6.2.2 RESÍDUO ULTRA PESADO DO PETRÓLEO ETA R4 (653°C +)

A Figura 6.3 reporta que a elevada fração de C₁₀ e C₁₅ característicos de este resíduo antes de irradiados pelo laser de CO₂ desaparecerem quase por completo depois da irradiação, este comportamento observa-se na formação de compostos com 8 carbonos e em fração gasosa. A formação destes compostos é identificada em grande parte como grupos aromáticos e quantificados em quase 40% de concentração (Figura 6.4).

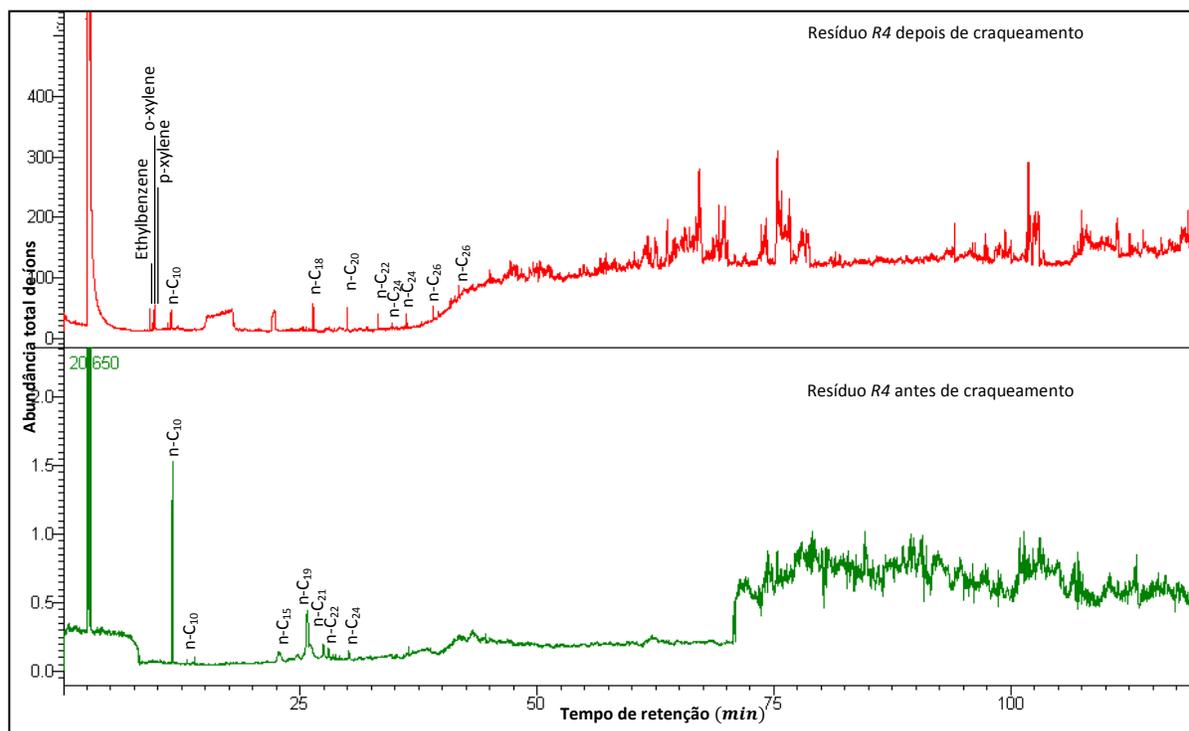


Figura 6.3 Cromatograma do resíduo ultra pesado ETA R4 (653°C +) antes e depois da radiação laser

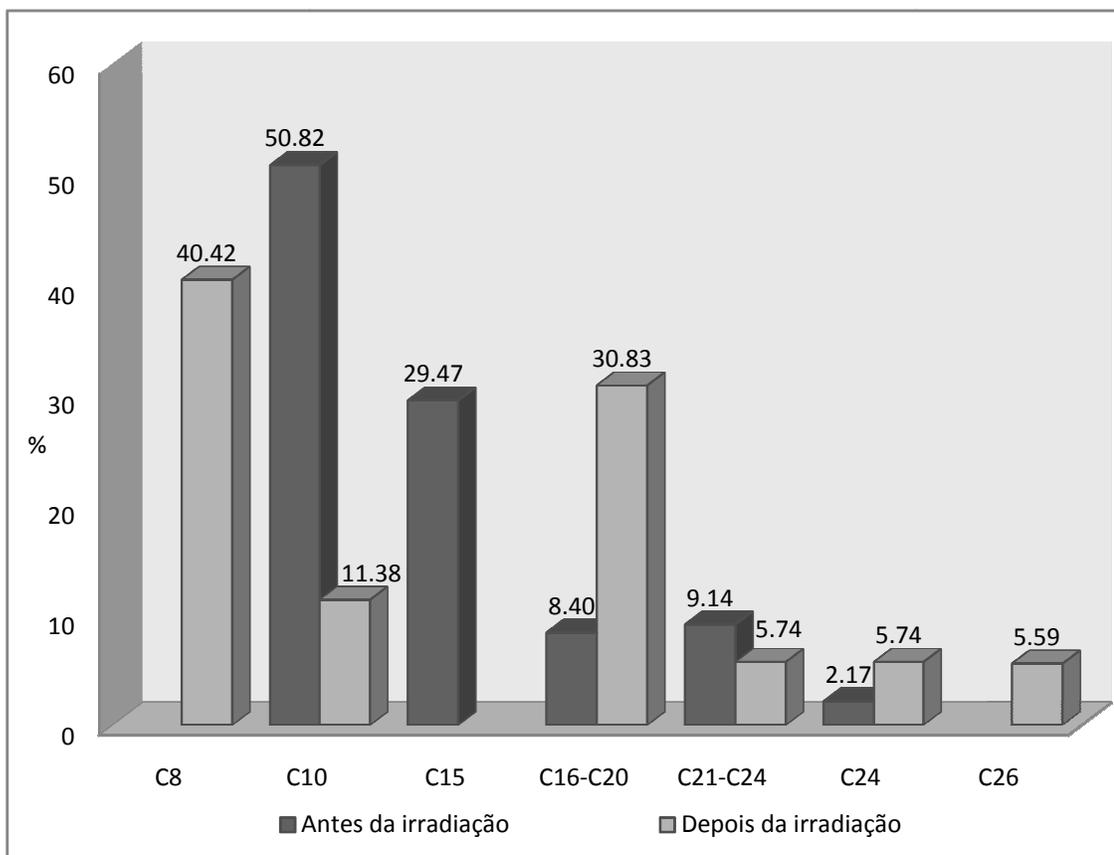


Figura 6.4 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo *ETA R4 (653°C+)* antes e depois da irradiação com o laser de CO₂

A

A fração correspondente a hidrocarbonetos de $C_{16} - C_{20}$ como C_{24} e C_{26} teve um aumento considerável depois da irradiação entre 30,8%, 5,8% e 5,6% respectivamente (Figura 6.4). Este resultado é devido à ruptura de estruturas moleculares maiores de C_{36} a tamanhos de hidrocarbonetos detectáveis pela técnica *CG/EM*.

6.2.3 RESÍDUO ULTRA PESADO DO PETRÓLEO ETA R5 (707°C +)

O resíduo R5 caracterizado por ser o mais pesado apresentou antes da irradiação uma maior concentração distribuída entre compostos na faixa de C₁₅ a C₂₁, igualmente que em aromáticos C₁₀H₁₆ mencionados para os outros dois resíduos anteriores (Figura 6.5). Uma vez irradiado, os compostos com C₁₀, C₁₅ – C₂₀ desapareceram completamente e hidrocarbonetos correspondentes a C₆ e C₈ apareceram representados com 0,8 e 9% respectivamente (Figura 6.6). A ausência de ditos hidrocarbonetos depois da irradiação ocorre em grande parte por reações de síntese favorecendo a formação de compostos de maiores pesos moleculares como se apresentou para tempos de retenção superiores aos 30 minutos, onde a quantidade de parafinas C₂₄, C₂₆ e C₃₂ aumentou consideravelmente em 29, 20 e 19% respectivamente. O aumento também destes hidrocarbonetos pode estar relacionado com o craqueamento de moléculas de carbono maiores da faixa detectável pelo CG que depois da irradiação aparecem. Além das reações de síntese pode ser dito que certas partes dos hidrocarbonetos estavam presentes também na fração gasosa e aromática representada esta última em hidrocarbonetos C₈.

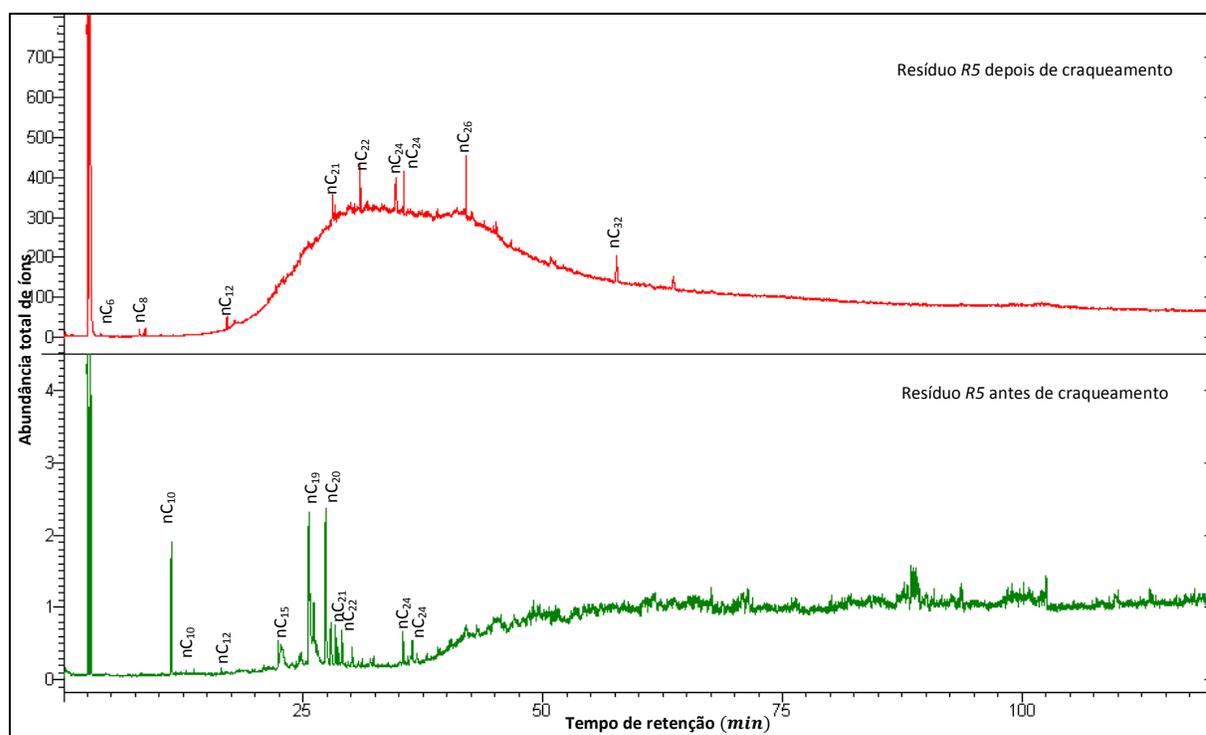


Figura 6.5 Cromatograma do resíduo ultra pesado ETA R5 (707°C +) antes e depois da radiação laser

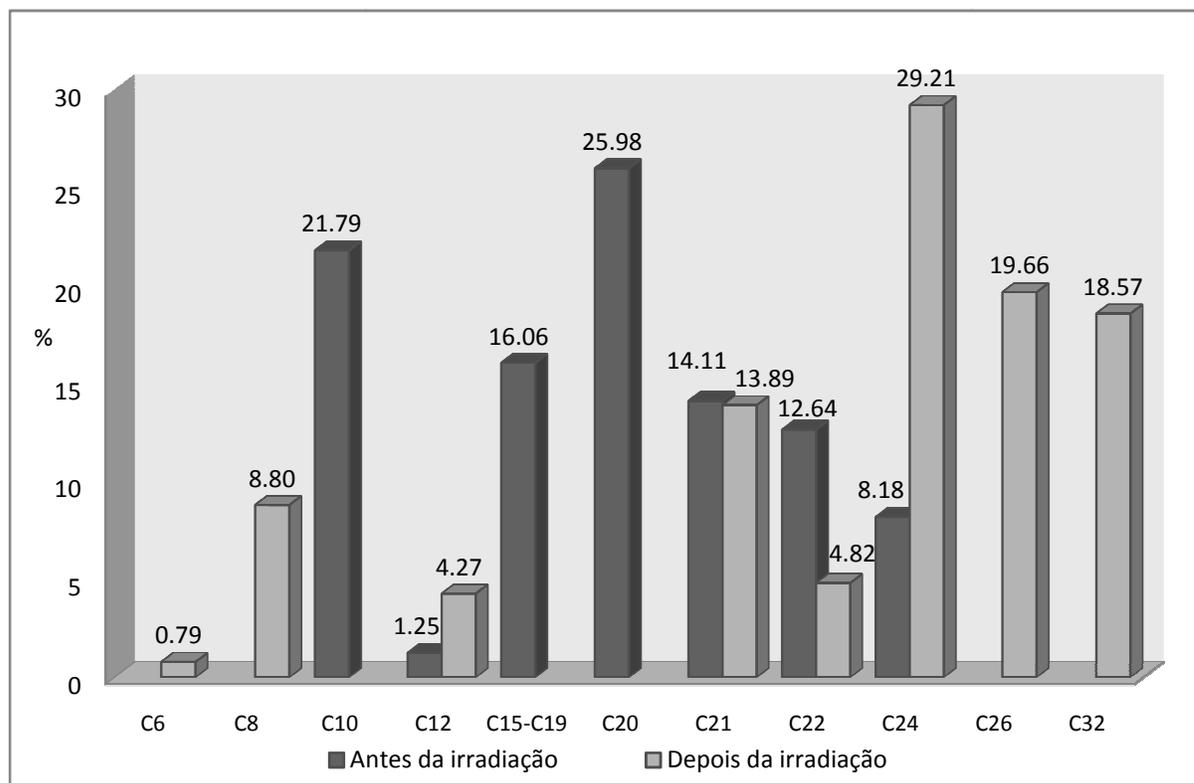


Figura 6.6 Teor em massa de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA R5 (707 °C+) antes e depois da irradiação com o laser de CO₂

6.3 CONCLUSÕES

O resultado obtido nesta parte do trabalho mostrou que, na condição experimental de irradiação reportou uma diferença notória antes e depois de craqueamento térmico produzindo para todos os resíduos hidrocarbonetos leves característicos em C₈ – C₁₀ identificados como frações aromáticas representados por compostos etilbenzeno, σ -xileno e ρ -xileno. Além de tais compostos o aumento em hidrocarbonetos de elevado peso molecular também foi observado.

A avaliação do processo o craqueamento térmico utilizando radiação via laser de CO₂ pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG/EM) permitiu ver mudanças significativas na composição parafínica e aromática na faixa detectável pelo equipamento e reafirma à técnica como uma nova alternativa no processamento de frações pesadas e ultra pesadas de petróleo.

CAPÍTULO 7

***MODELO NUMÉRICO PARA O ESTUDO DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂***

7. MODELO NUMÉRICO PARA O ESTUDO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂, EM AMBIENTE ANSYS.

Neste capítulo, estuda-se o comportamento térmico das frações pesadas de petróleos obtidas da destilação molecular, irradiadas pelo laser de CO₂, utilizando o software ANSYS como ferramenta para a solução do modelo numérico.

7.1 O MODELO FÍSICO

As propriedades do laser conferem a ele uma grande vantagem no processamento de materiais, tornando possível um aquecimento rápido e controlado de uma região (*Scarpato, et al., 1997*). Quando um material é submetido a um campo de radiação, parte da energia do campo é transferida para o material, interagindo a nível molecular e atômico com este, de tal maneira que os fótons são absorvidos pelo material em uma dada profundidade de absorção (δ), tal que a intensidade do campo decai exponencial e proporcionalmente ao percurso dos fótons no interior do material, segundo a Lei de Beer-Lambert, dada por:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \tag{7.1}$$

Uma propriedade importante do material que deve ser conhecida para caracterizar a interação entre o laser e o material é a profundidade de absorção óptica. Um material muito absorvedor terá um baixo valor de δ , e vice-versa. Esta absorção é um processo de transferência de energia, onde a energia luminosa do fóton é drenada para o material na forma de calor. Como os fótons percorrem o material em velocidade altíssima, e tem alta densidade energética, ocorre um aumento muito acelerado da temperatura do material.

O volume irradiado é aquele que compreende a área de contacto entre o material e a profundidade de absorção e é dado por:

$$V = \pi \cdot \omega^2 \cdot \delta \quad 7.2$$

onde ω é o raio do feixe de laser.

O tempo de interação entre o laser e um determinado ponto de volume, também chamado *dwell time*, é dado por:

$$t_d = \frac{2\omega}{v_v} \quad 7.3$$

de onde v_v é a velocidade de varredura com a qual o laser percorre o material.

Outros fatores importantes para a análise do problema são a condutividade térmica do material (k), a massa específica (ρ), a capacidade calorífica específica (C_p), e a difusividade térmica (a forma como o calor se espalha pelo material), dada por:

$$D = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \quad 7.4$$

7.2 O MODELO NUMÉRICO

O problema de análise da condução de calor no material é transiente e não linear, de difícil solução analítica, sendo necessária a utilização de um método numérico para a solução das equações. Sendo utilizado o método de elementos finitos através do software ANSYS para encontrar a solução.

A análise térmica do ANSYS é baseada na equação de condução de calor (Incropera & DeWitt, 2003),(Bejan & Kraus, 2003), levando em conta os fluxos uni, bi e tridimensionais, dada por:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot \vec{q} = H_{gen} \quad 7.5$$

Relacionando o fluxo de calor ao gradiente térmico através da Lei de Fourier, temos:

$$\vec{q} = -\vec{K} \cdot \nabla T \quad 7.6$$

onde \vec{K} é a matriz da condutividade térmica, dada por:

$$\vec{K} = \begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{bmatrix}$$

Combinando as equações 7.5 e 7.6, e fazendo os devidos arranjos, obtemos então:

$$\rho \cdot C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\vec{K} \cdot \nabla T) + H_{gen} \quad 7.7$$

A equação 7.7 pode ser escrita como:

$$\rho \cdot C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + H_{gen} \quad 7.8$$

Ou, considerando \vec{K} constante e escrevendo a equação 7.8 em termos dos operadores derivada convectiva $\left(\frac{D}{Dt} \right)$ e laplaciano $\left(\nabla^2 \right)$:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{DT}{Dt} = \vec{K} \cdot \nabla^2 T + H_{gen} \quad 7.9$$

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

variação de entalpia foi medida em um *DSC*, obtendo-se valores entre 180 - 1800 *J/g*. Como a variação de entalpia é muito menor que o valor da geração de calor pelo laser, temos:

$$H_{gen} = \frac{P}{V} - \Delta H_s = \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} \quad 7.10$$

Dessa forma, a equação que descreve o sistema é dada por:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{DT}{Dt} = \vec{K} \cdot \nabla^2 T + \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} \quad 7.11$$

7.3 A MODELAGEM NO ANSYS

O ANSYS é um programa de simples manuseio, pois tem uma interface gráfica de simples adaptação (*user friendly*). Ele possui uma ampla gama de ferramentas CAE, como análise eletromagnética, mecânica, *CFD* (*Computational Fluid Dynamics*), além da análise térmica, a qual usaremos. Dentre suas capacidades, cabe citar:

- Interação com ambiente CAD, para intercâmbio de modelos;
- Aplicar diferentes condições de contorno para solução de problemas;
- Otimizar processos, visando, através da simulação, diminuir custos e tempo;
- Realizar testes mecânicos virtuais em protótipos, quando a construção dos mesmos é impossível ou inviável;
- Encontrar e estudar respostas a fenômenos físicos, como a distribuição da temperatura em um dado volume.

A operação do ANSYS se dá em três etapas distintas: o pré-processamento, definição das condições de contorno, e o pós-processamento.

7.3.1 O PRÉ-PROCESSAMENTO

Essa etapa é constituída pela definição do tipo de análise desejada, geometria, sistema de unidades, propriedades do material e malha de nós. O modelo criado inicialmente é

bidimensional, simulando um corte diametral de um cilindro. Aproveitando as múltiplas funções oferecidas por *ANSYS*, como a facilidade para a análise de geometrias simétricas como o caso do cilindro, o sistema será construído pela metade do diâmetro do cilindro. Para a análise térmica, o *ANSYS* oferece duas malhas bidimensionais eficientes: uma de 4 nós (PLANE55) e uma de 8 nós (PLANE77), sendo a última mais preciso, e por isso foi a escolhida. A seguir, definimos a geometria, que consiste de dois retângulos: um que representa o volume irradiado, e outro que representa a restante do volume, conforme a figura 1, e então aplicamos a malha de elementos em todo o volume.

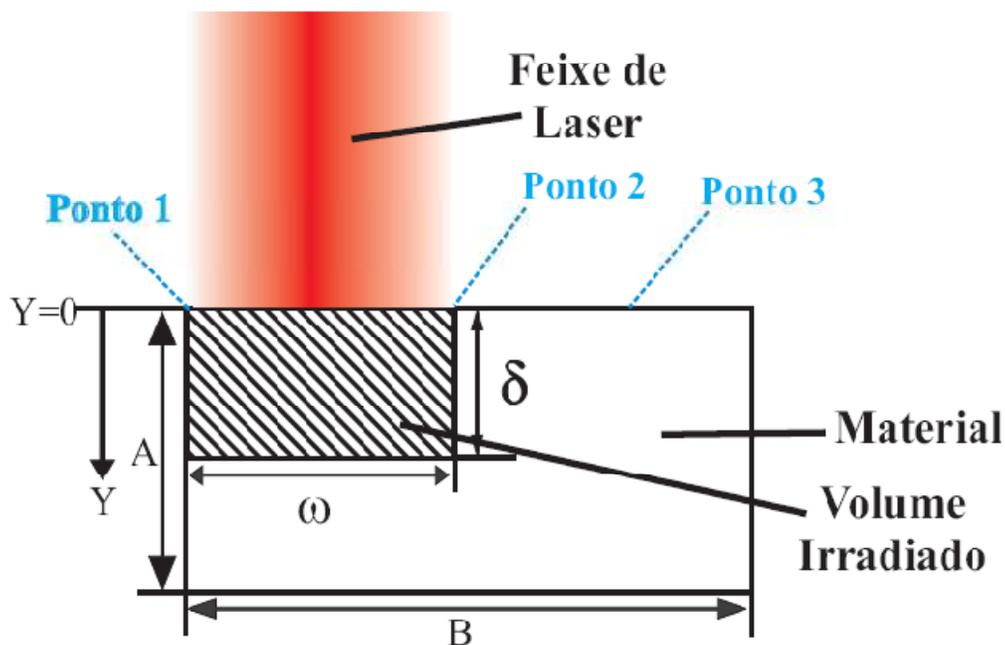


Figura 7.1 Modelo físico bidimensional aplicado ao *ANSYS*

7.3.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO

Consideramos para o modelo que o laser está percorrendo meia circunferência de raio (pela simetria da geometria), e que o tempo que ele fica em contato com o volume em análise é $t_d/2$. Em $t = 0$, a temperatura é igual em todo o material, e está em equilíbrio térmico com o ambiente, por tanto:

$$T_m(z,0) = T_{amb} \quad 7.12$$

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

$$T_m(\infty, t) = T_{amb} \quad 7.13$$

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

$$\frac{\partial q_{conv}}{\partial z} = h \cdot (T_m - T_{amb}) \quad 7.14$$

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

7.3.3 O PÓS-PROCESSAMENTO

O ANSYS apresenta dois pós-processadores:

- *General Postprocessor*. Neste, os resultados são verificados para um único instante em todo o processo, sobre todo o sistema ou apenas uma parte selecionada. A solução é apresentada, no caso da análise térmica, como um mapa térmico colorido, onde cada cor simboliza um intervalo de temperatura.
- *Timehist Postprocessor*. Diferentemente do anterior, o usuário escolhe pontos do sistema, e a resposta dada pelo programa se dá em forma de gráficos e/ou tabelas, que podem ser exportadas e analisadas por outro programa, como por exemplo o Origin. Estes gráficos e tabelas apresentam valores da variável definida pelo usuário (no caso, temperatura para cada ponto dado) em função do tempo de execução do processo.

7.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Fazendo um breve resumo de capítulos anteriores, o material utilizado neste trabalho, são cinco frações pesadas de resíduos de petróleo obtidas pela destilação molecular e um corte de petróleo sem destilar. Foram caracterizadas para esta análise segundo a propriedade a precisar, para os dados de capacidade calorífica específica (C_p) e a temperatura de craqueamento (T_{crack})

utilizou-se o calorímetro diferencial de varredura (*DSC*); para a massa específica (ρ) foi utilizado o densímetro D 1298; a profundidade da absorção óptica (δ) foi determinada pela técnica de espectroscopia de absorção por refletância difusa em um infravermelho; o valor da condutividade térmica (K) foi calculado pelo modelo empírico para frações pesadas de petróleo feito por *Aboul-Seoud (1999)*. A tabela abaixo apresenta os valores das propriedades para cada material utilizado para fazer a simulação.

Tabela 7.1 Propriedades físico-químicas das frações pesadas de petróleo.

| Amostra | Densidade (ρ) | Profundidade de absorção (δ) | Temperatura de craqueamento (T_{crack}) | Geração de calor (H_{gen}) | Condutividade térmica (K) | | Capacidade Calorífica (C_p) | | |
|---------|-------------------------|---|--|--------------------------------------|-------------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|-------------|
| | $[kg/m^3]$ | $[mm]$ | $[K]$ | $[W/m^3]$ | $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ | | $[J/kg \cdot K]$ | | |
| C | 963,4 | 0,910 | 753,15 | 1,0933E+11 | $T(K)$ | K | $T(K)$ | C_p | |
| | | | | | 270,72 | 0,1371 | 270,72 | 1900,9 | |
| | | | | | 280,02 | 0,1346 | 280,02 | 2183,3 | |
| | | | | | 300,68 | 0,1293 | 300,68 | 2553,2 | |
| | | | | | 335,82 | 0,1216 | 335,82 | 3033,2 | |
| | | | | | 350,28 | 0,1188 | 350,28 | 3236,9 | |
| | | | | | 685,93 | 0,0808 | 685,93 | 3385,9 | |
| | | | | | 702,55 | 0,0796 | 702,55 | 3660,5 | |
| | | | | | 725,72 | 0,0781 | 725,72 | 4580,1 | |
| | | | | | 752,28 | 0,0765 | 752,28 | 5066,2 | |
| | | | | | 762,47 | 0,0759 | 762,47 | 3909,4 | |
| | | | | | 776,18 | 0,0750 | 776,18 | 4787,0 | |
| | | | | | R1 | 983,4 | 0,784 | 756,15 | 1,26878E+11 |
| 275,88 | 0,1372 | 275,88 | 1866,8 | | | | | | |
| 290,35 | 0,1334 | 290,35 | 2157,1 | | | | | | |
| 300,68 | 0,1308 | 300,68 | 2262,0 | | | | | | |
| 350,28 | 0,1202 | 350,28 | 2765,7 | | | | | | |
| 580,75 | 0,0901 | 580,75 | 2864,4 | | | | | | |
| 610,05 | 0,0875 | 610,05 | 2953,4 | | | | | | |
| 650,01 | 0,0844 | 650,01 | 3157,7 | | | | | | |
| 700,55 | 0,0807 | 700,55 | 3841,2 | | | | | | |
| 732,20 | 0,0787 | 732,20 | 5975,7 | | | | | | |
| R2 | 984,2 | 0,853 | 753,15 | 1,16551E+11 | 801,57 | 0,0745 | 801,57 | 5607,8 | |
| | | | | | 260,38 | 0,1417 | 260,38 | 1586,7 | |
| | | | | | 270,72 | 0,1387 | 270,72 | 2065,7 | |
| | | | | | | 300,68 | 0,1309 | 300,68 | 2637,2 |

MODELO NUMÉRICO PARA O ESTUDO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO VIA LASER DE CO₂, EM AMBIENTE ANSYS

| | | | | | | | | |
|-----------|--------|-------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | | 320,32 | 0,1264 | 320,32 | 2846,7 |
| | | | | | 340,98 | 0,1220 | 340,98 | 3118,0 |
| | | | | | 689,98 | 0,0815 | 689,98 | 3187,8 |
| | | | | | 740,38 | 0,0782 | 740,38 | 4784,9 |
| | | | | | 753,72 | 0,0773 | 753,72 | 4696,4 |
| | | | | | 770,06 | 0,0764 | 770,06 | 5560,5 |
| | | | | | 791,76 | 0,0751 | 791,76 | 3658,7 |
| | | | | | 802,46 | 0,0745 | 802,46 | 4165,5 |
| R3 | 992,9 | 0,827 | 766,15 | 1,20317E+11 | 267,62 | 0,1403 | 267,62 | 752,7 |
| | | | | | 278,98 | 0,1371 | 278,98 | 996,6 |
| | | | | | 290,35 | 0,1341 | 290,35 | 1208,5 |
| | | | | | 300,68 | 0,1315 | 300,68 | 1284,8 |
| | | | | | 330,65 | 0,1248 | 330,65 | 1333,5 |
| | | | | | 350,28 | 0,1208 | 350,28 | 1418,8 |
| | | | | | 576,13 | 0,0910 | 576,13 | 2713,3 |
| | | | | | 642,69 | 0,0854 | 642,69 | 3211,0 |
| | | | | | 702,53 | 0,0811 | 702,53 | 4153,8 |
| | | | | | 755,12 | 0,0777 | 755,12 | 5623,6 |
| | | | | | 871,76 | 0,0713 | 871,76 | 5886,0 |
| R4 | 1018,6 | 0,876 | 771,15 | 1,13536E+11 | 260,38 | 0,1444 | 260,38 | 902,9 |
| | | | | | 290,35 | 0,1360 | 290,35 | 1101,7 |
| | | | | | 308,95 | 0,1314 | 308,95 | 1403,4 |
| | | | | | 350,28 | 0,1225 | 350,28 | 1440,8 |
| | | | | | 575,51 | 0,0924 | 575,51 | 2253,6 |
| | | | | | 607,45 | 0,0896 | 607,45 | 2499,2 |
| | | | | | 650,08 | 0,0861 | 650,08 | 2628,1 |
| | | | | | 700,63 | 0,0824 | 700,63 | 3274,0 |
| | | | | | 740,16 | 0,0798 | 740,16 | 4188,5 |
| | | | | | 800,07 | 0,0762 | 800,07 | 5732,9 |
| | | | | | 818,39 | 0,0752 | 818,39 | 5802 |
| R5 | 1031,7 | 0,932 | 796,15 | 1,06712E+11 | 260,38 | 0,1455 | 260,38 | 655,6 |
| | | | | | 280,02 | 0,1397 | 280,02 | 851,1 |
| | | | | | 311,02 | 0,1319 | 311,02 | 1184,5 |
| | | | | | 338,92 | 0,1257 | 338,92 | 1245,2 |
| | | | | | 352,35 | 0,1230 | 352,35 | 1283,3 |
| | | | | | 580,72 | 0,0926 | 580,72 | 3328,0 |
| | | | | | 620,66 | 0,0891 | 620,66 | 3596,9 |
| | | | | | 660,62 | 0,0859 | 660,62 | 3803,4 |
| | | | | | 700,54 | 0,0830 | 700,54 | 4251,1 |
| | | | | | 750,70 | 0,0797 | 750,70 | 5607,9 |
| | | | | | 801,26 | 0,0767 | 801,26 | 5884,4 |

7.3.5 RESULTADOS

Finalmente, foi analisado se o modelo obtido pela simulação consegue chegar à temperatura de craqueamento, que já foi determinada experimentalmente por DSC. É importante também analisar o tempo no qual se alcança esta temperatura e o comportamento térmico dentro do material devido à transferência de calor. Na tabela 7.2 se apresenta os parâmetros operacionais utilizados.

Tabela 7.2 Valores numéricos dos parâmetros operacionais.

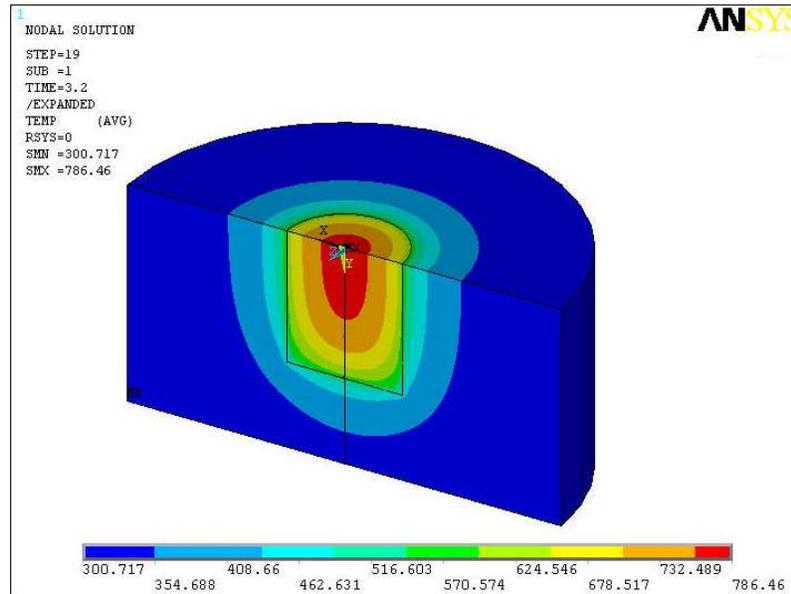
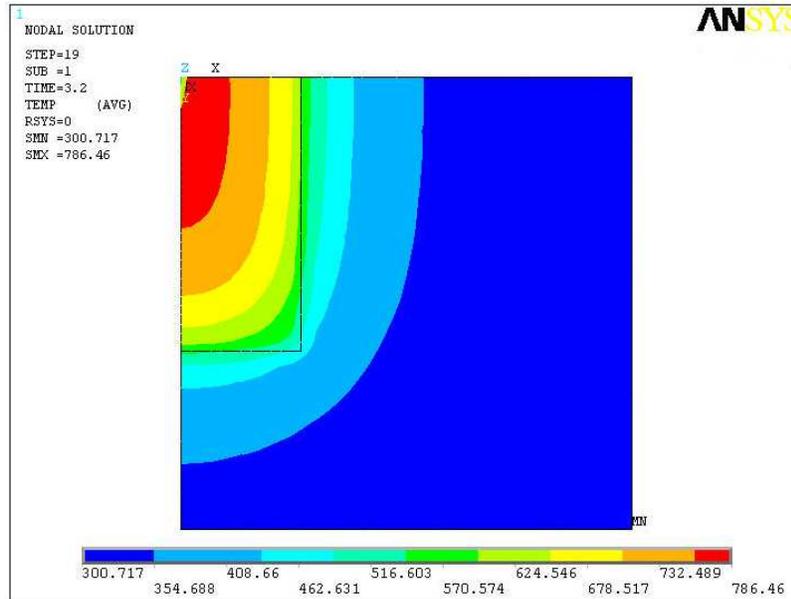
| Parâmetro | Valor |
|--|------------------------------|
| Potência do laser (P) | 25 W |
| Raio do feixe (ω) | 400 μm |
| Velocidade de varredura (v_v) | 1595 mm/s |
| Dwell time (t_d) | 503 μs |
| Tempo de revolução (t_r) | 35 ms |
| Coefficiente de condutividade térmica amostra-ar (h) | 0,2 $J/m^2 \cdot ^\circ C^2$ |
| Número de pulsos | 10 |
| Intervalo de tempo total | 3,5503 s |

Para analisar as simulações, além do mapa térmico, usaremos o *Timehist Post-processor* do ANSYS para alguns pontos do modelo bidimensional axissimétrico conforme já se apresentou na Figura 7.1. Os três pontos são colineares em $y = 0$. O primeiro ponto se localiza no eixo do laser ($x = 0$), onde a potência é máxima; o ponto 2 se localiza na interface entre os volumes irradiados e não-irradiado ($x = \omega$); finalmente, o ponto 3 está situado em um local arbitrário no meio do volume irradiado. A Figura 7.1 mostra as dimensões do modelo. Para todas as amostras, tem-se que $B = 1,5mm$, $\omega = 0,4mm$, $A = 1,5mm$ e o valor da profundidade de absorção (δ) é reportado pela Tabela 7.1.

Dessa forma, pretende-se avaliar a forma como a temperatura se dispersa em função de x , ou radialmente, se consideramos o modelo expandido ($2D - 3D$). Por isso, cada cenário será caracterizado por dois gráficos: a variação temporal da temperatura; uma imagem do ANSYS mostrando a dispersão térmica interna bidimensional e o modelo expandido a tridimensional do

último pulso de laser $t = 3,5503 \text{ seg}$. O outro gráfico reportado por Temperatura *versus* Tempo apresenta uma curva de resfriamento, de $t = 3,5503 \text{ seg}$ a $t = 20 \text{ seg}$. Segue abaixo os resultados obtidos para cada amostra.

7.3.5.1 Resíduo pesado do petróleo ETA (400°C+)



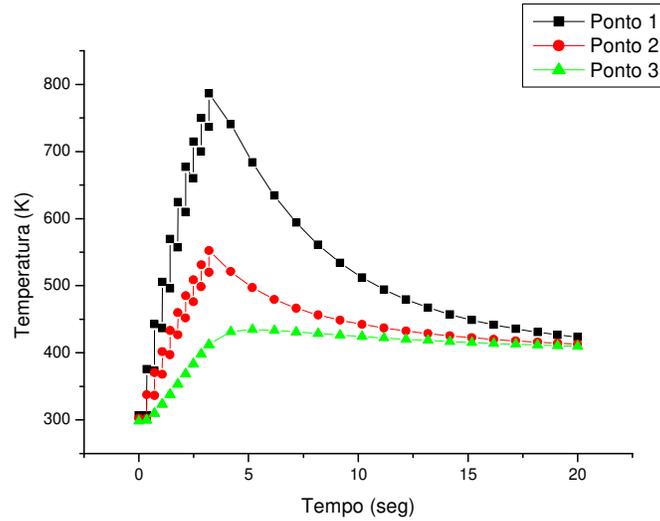
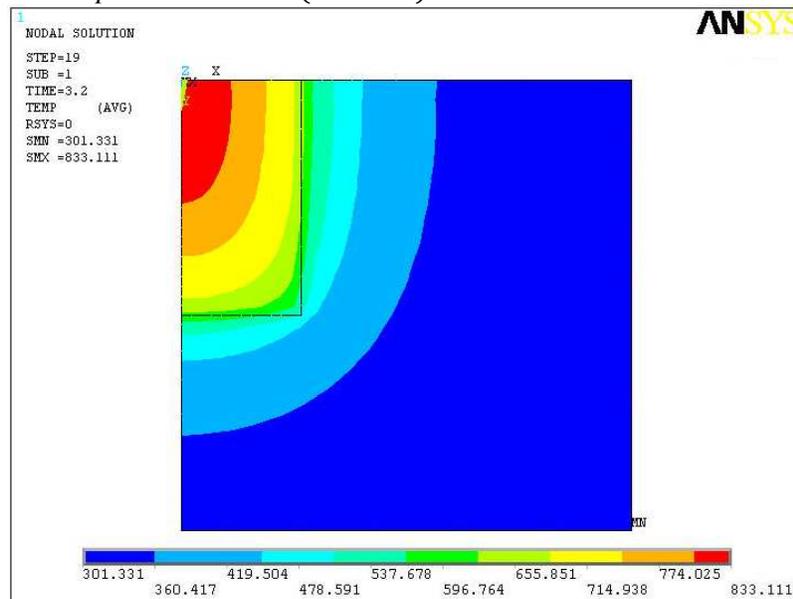


Figura 7.2 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo C

7.3.5.2 Resíduo ultra pesado ETA R1 (414°C+)



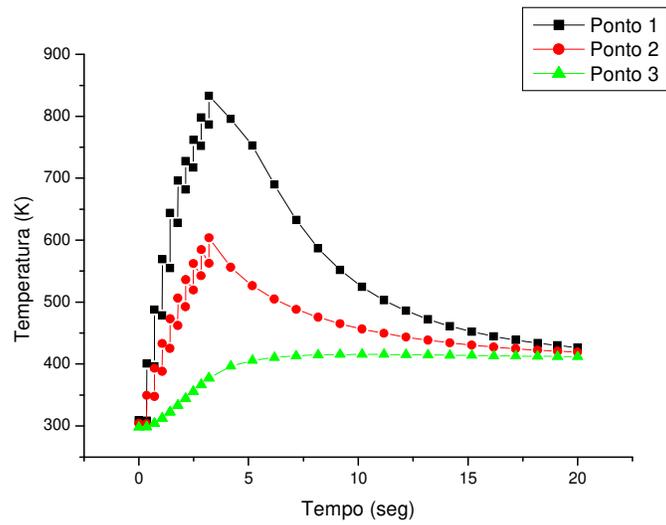
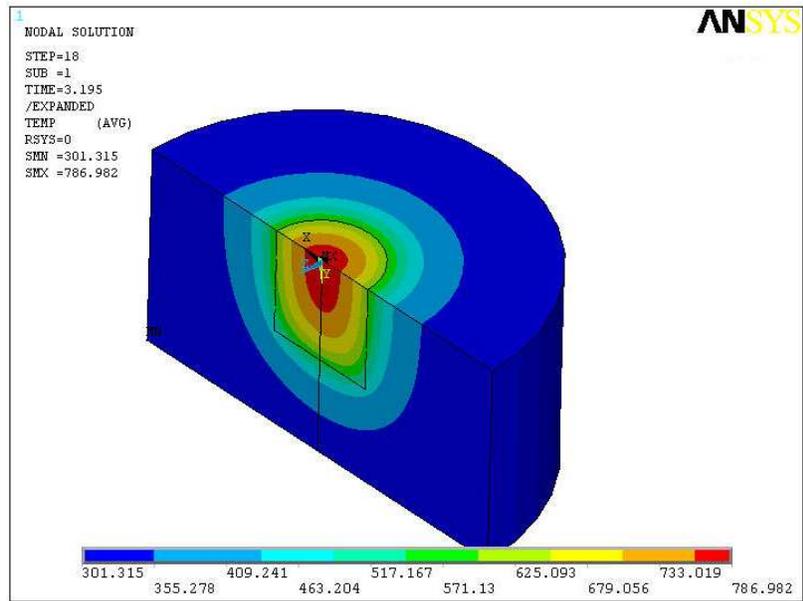
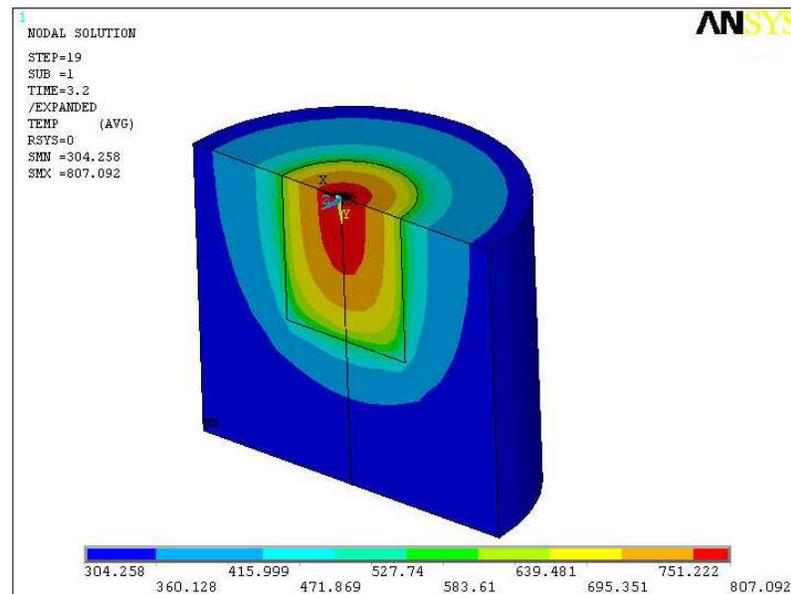
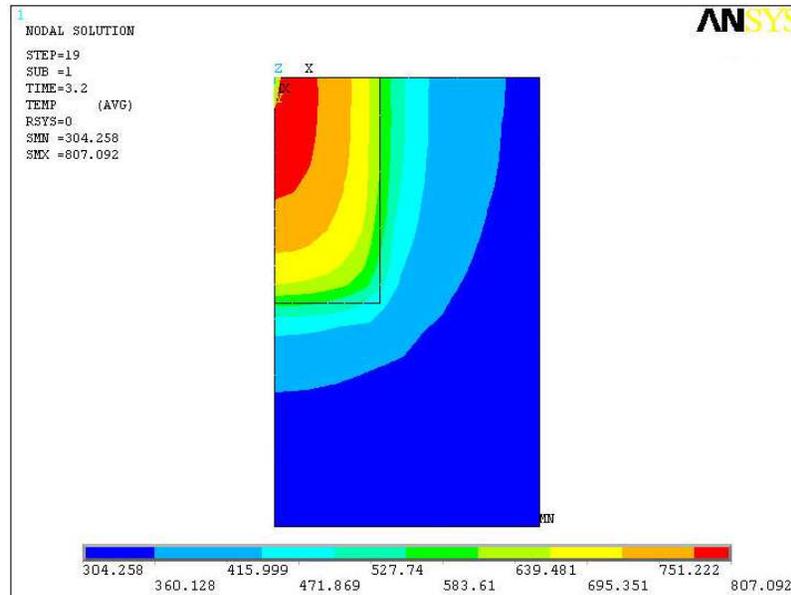


Figura 7.3 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R1

7.3.5.3 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R2 (440°C+)



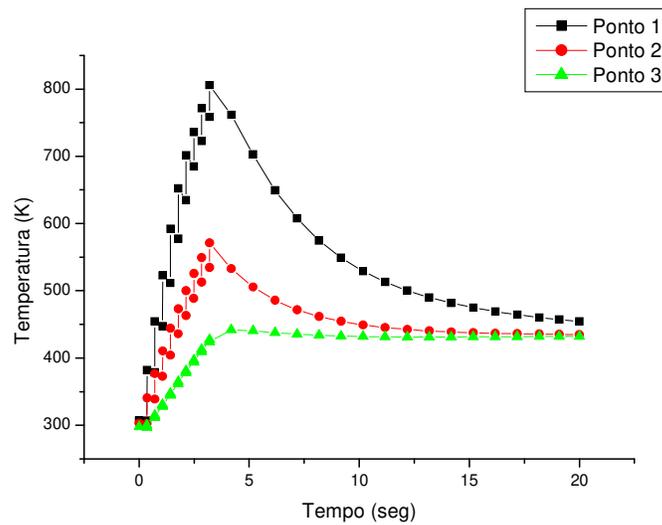
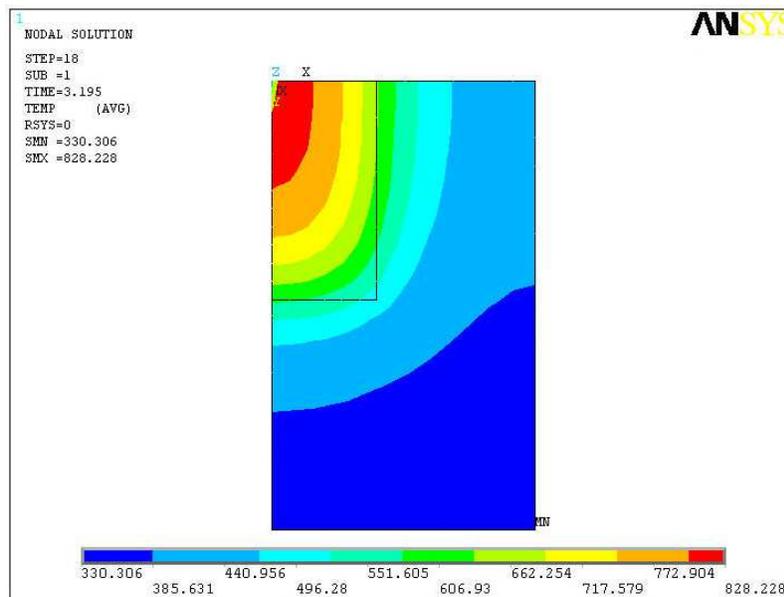


Figura 7.4 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R2

7.3.5.4 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R3 (500°C +)



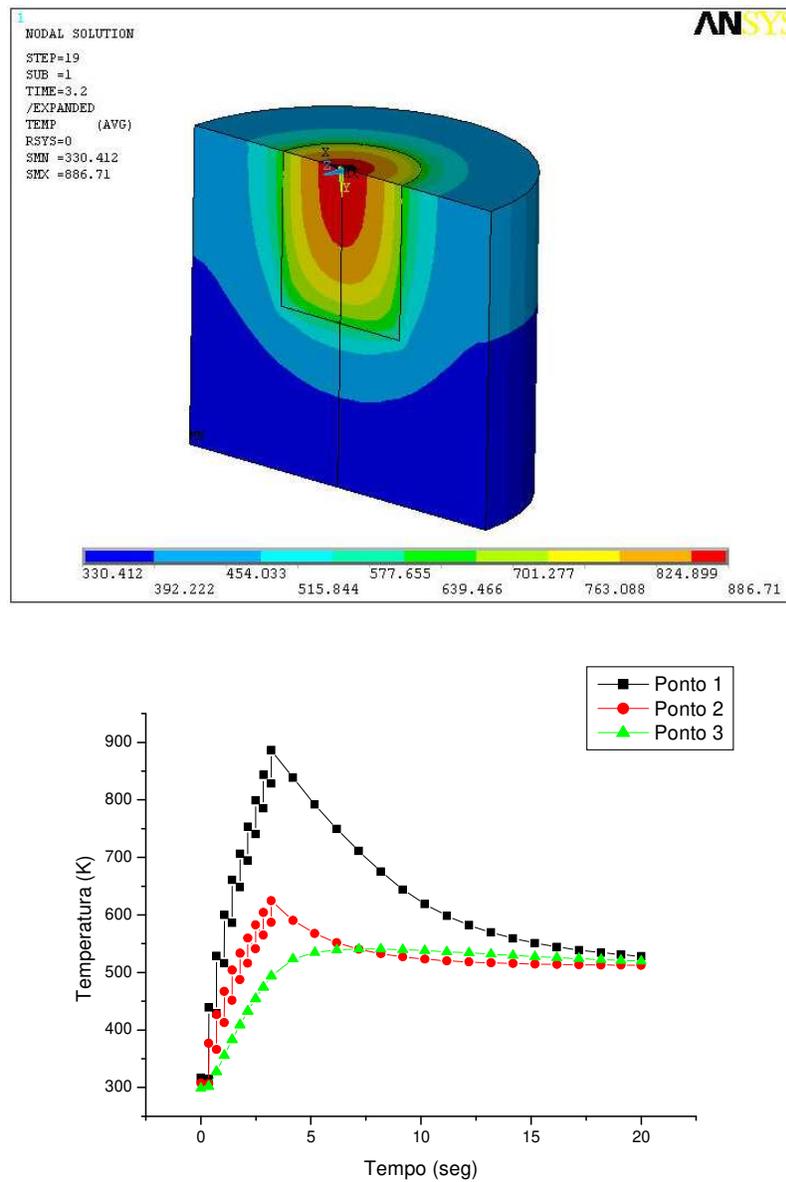
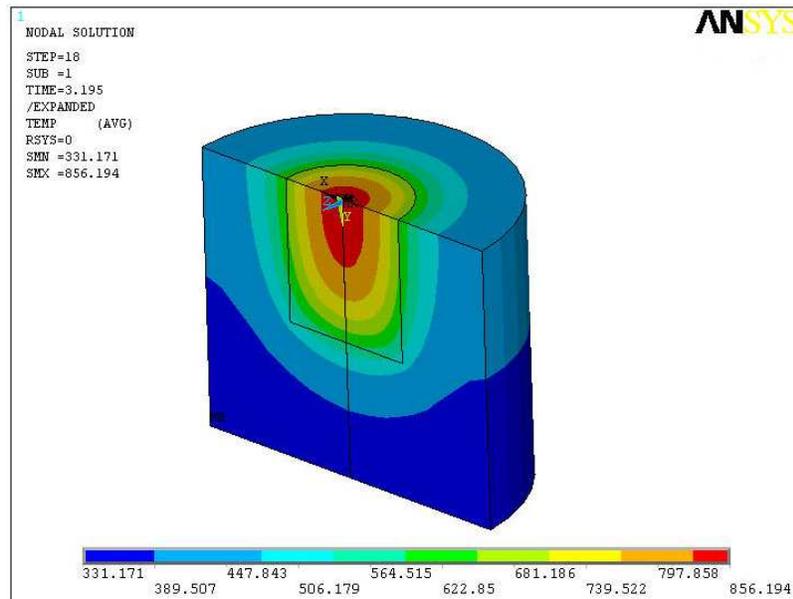
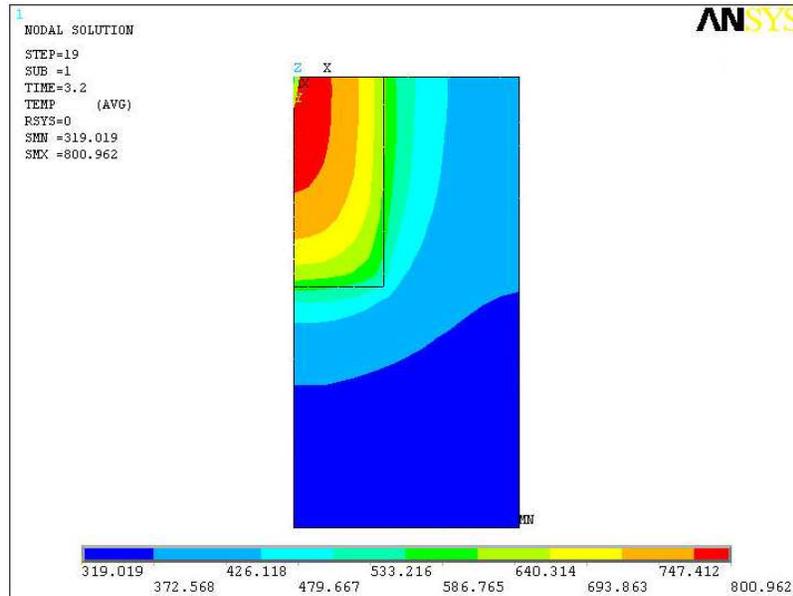


Figura 7.5 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R3

7.3.5.5 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R4 (653°C +)



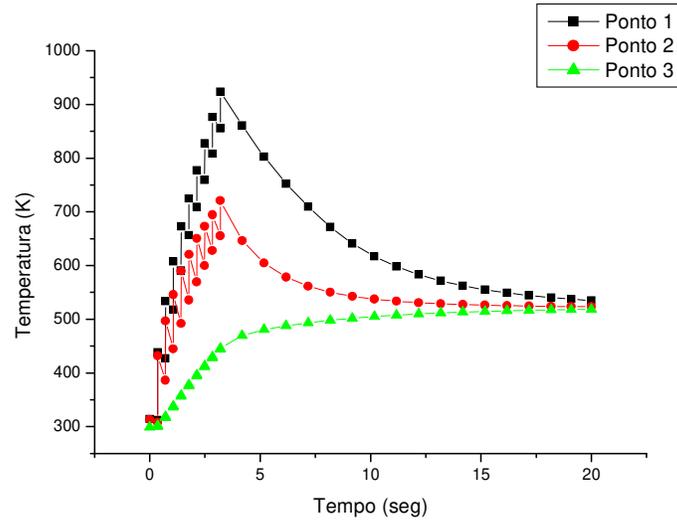
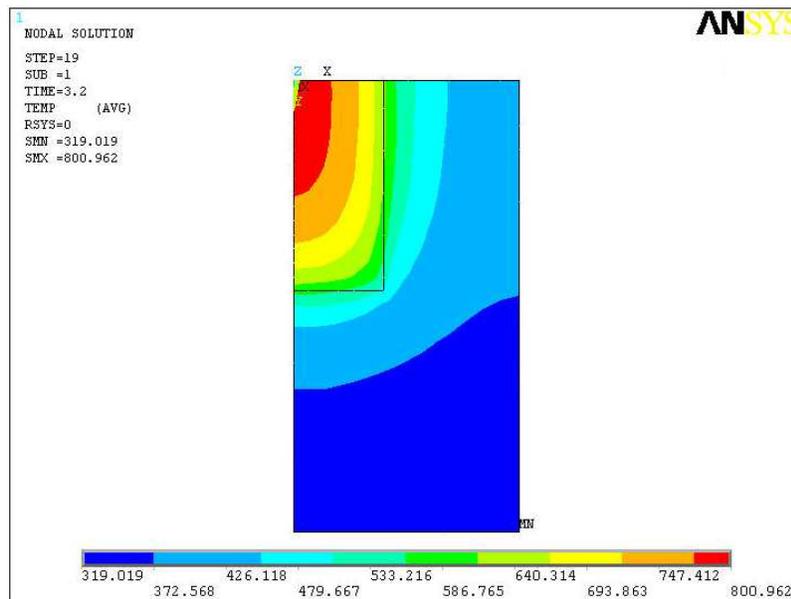


Figura 7.6 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R4

7.3.5.6 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R5 (707°C +)



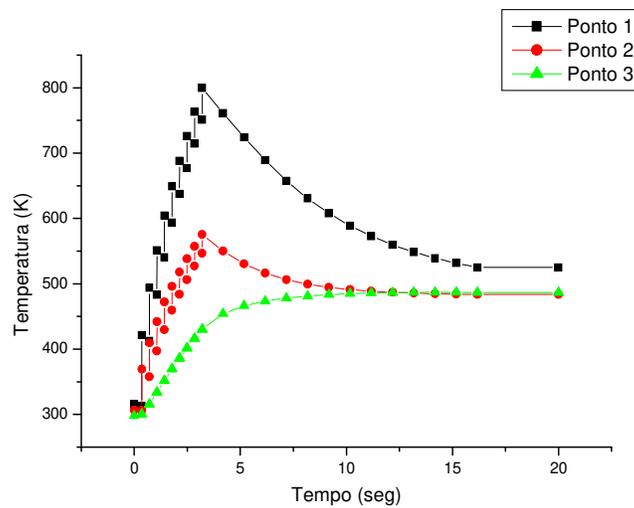
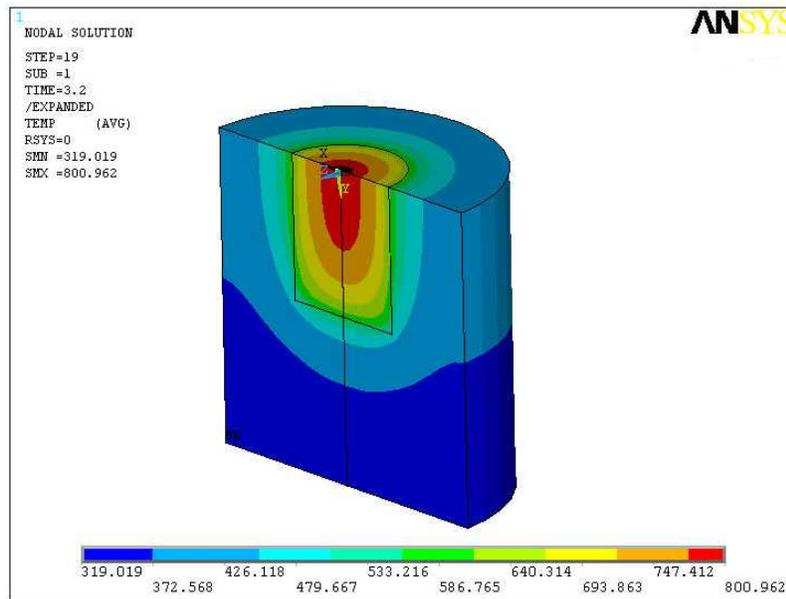


Figura 7.7 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal da temperatura para o resíduo ultra pesado R5

Os valores das temperaturas de craqueamento obtidas pela simulação com *ANSYS* para todas as amostras foram alcançadas em um tempo de 3,2 *seg*. Este resultado mostra o potencial da técnica de craqueamento térmico por radiação com o laser de CO₂ como nova alternativa de processamento de frações pesadas de petróleo, com a vantagem de operar e alcançar as temperaturas desejadas em tempos extremadamente curtos, e assim, poder desfragmentar os hidrocarbonetos pesados em frações leves.

Com respeito à transferência de calor dentro do material, pode ser observado que depois do resfriamento dos 20 *seg* o material apresenta um equilíbrio térmico com uma temperatura ao redor de 400 a 550 *K*. A simulação em ambiente *ANSYS* no fenômeno de transferência de calor relacionado com as reações de craqueamento permite analisar de acordo ao mapa térmico a seletividade dos produtos presentes nas faixas de temperatura dentro do material. Por exemplo, na faixa vermelha apresentam-se as maiores temperaturas produzindo assim nessa condição térmica a ruptura de grupos aromáticos, saturados, insaturados e a produção de gás.

A distribuição temporal neste fenômeno apresenta uma diferença de temperatura considerável entre cada ponto analisado ($\sim 200K$) significando que o material pode ser aquecido ou resfriado em pequenos intervalos de tempo. Esta resposta significa que o resfriamento rápido explicaria a possibilidade de reações de sínteses para a formação de hidrocarbonetos de maior peso molecular, mas com uma controlada condição de irradiação este fenômeno poderia ser evitado.

7.4 MODELO TRIDIMENSIONAL

A seguir, foram realizadas análises com o estudo da modelagem no ambiente *ANSYS* para o modelo tridimensional que será comparado com o modelo expandido bidimensional. Nesse caso, a geometria está descrita como aparece na Figura 7.8. O modelo tridimensional consiste de 2 cilindros concêntricos. Cada um destes cilindros possui dimensões diferentes, assim como as áreas no modelo bidimensional. Na Tabela 7.3, correlaciona as dimensões de cada um dos modelos, e seus respectivos valores.

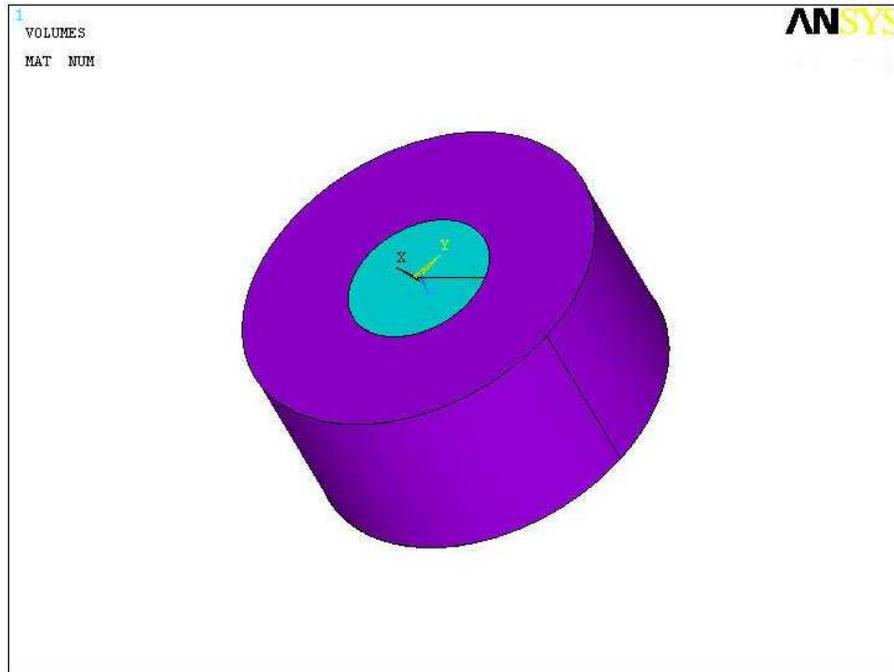


Figura 7.8 Modelo tridimensional aplicado ao ANSYS

Tabela 7.3 Correlação entre as dimensões dos modelos 2D e 3D

| Modelo 2D | Modelo 3D | Valor |
|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Base do retângulo menor | Diâmetro do cilindro menor | 2ω |
| Altura do retângulo menor | Altura do cilindro menor | δ |
| Base do retângulo maior | Diâmetro do cilindro maior | ND |
| Altura do retângulo maior | Altura do cilindro maior | ND |

Há duas diferenças entre os modelos quando são implementados no ANSYS: a primeira é, obviamente, a geometria; a segunda, e não menos importante, é a malha de elementos finitos. Para geometrias bidimensionais, nós usamos os elementos *PLANE55* ou *PLANE77*. Entretanto essas duas malhas não são aplicáveis a geometrias tridimensionais, e por tanto devemos escolher alguma compatível ao nosso modelo. O ANSYS oferece uma variedade de malhas para geometrias 3D, das quais destacamos três:

- **MASS71.** Trata-se de um elemento pontual, contendo um grau-de-liberdade (temperatura) no único nó que possui. Este elemento pode ser usado para uma análise térmica transiente para representar um corpo que apresenta capacitância térmica, mas tem resistência térmica interna desconsiderada, de maneira tal que não apresenta gradientes de temperatura dentro do corpo. Este elemento apresenta ainda capacidade de taxa de geração de calor dependente da temperatura, e é aplicável a análises uni, bi e tridimensional transientes ou estacionárias.
- **SOLID70.** Trata-se de um elemento tridimensional com capacidade de condutibilidade térmica, possuindo oito nós, com um grau-de-liberdade (temperatura) em cada nó, sendo aplicável para análises térmicas tridimensionais, transientes ou estacionárias. O elemento ainda pode contrabalançar o fluxo de calor por transferência de massa em um campo de velocidade constante.
- **SOLID90.** É uma versão melhorada do SOLID70. Este elemento possui 20 nós com um grau-de-liberdade (temperatura). É ideal para geometrias que apresentam curvas, e aplicável para análises térmicas tridimensionais, transientes ou estacionárias.

Como o *SOLID90* é mais preciso e mais adequado a geometrias curvas (como a nossa), vamos usá-lo para o modelo em desenvolvimento. O próximo passo é criar a geometria no *ANSYS*. A criação de cilindros é bem simples no *ANSYS*, bastando entrar com os valores do raio da base, altura do cilindro e, no caso de uma fatia de cilindro, o ângulo da fatia.

7.4.1 O PÓS-PROCESSAMENTO NO ANSYS PARA O MODELO 3D

O grande problema observado ao desenvolver-se o modelo tridimensional foi exatamente a análise do mapa térmico. Diferente do modelo bidimensional no qual a plotagem do mapa térmico já dava a resposta que desejávamos no modelo tridimensional, tal plotagem dá a imagem

externa do corpo, conforme a Figura 7.9. Esta figura representa 10 pulsos de laser com potência de 25W do corte de petróleo ainda sem destilar (Resíduo pesado *ETA* (400°C+)).

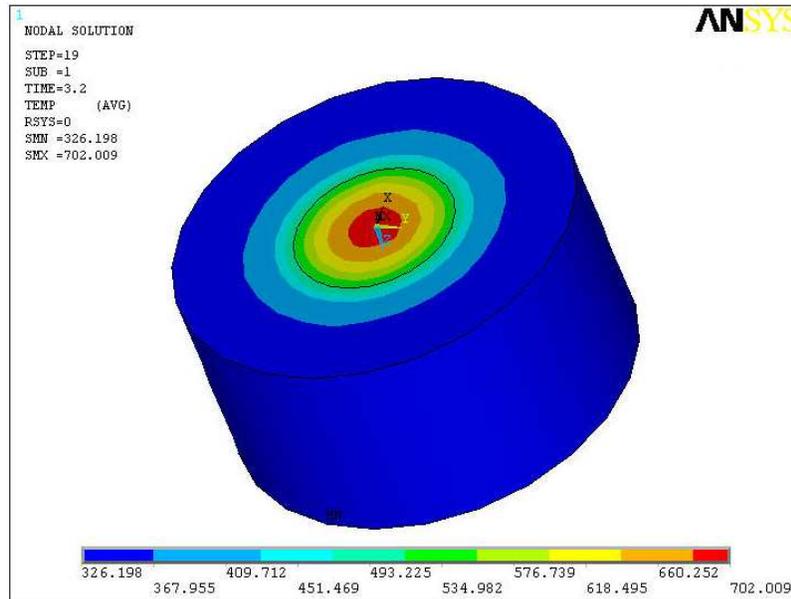


Figura 7.9 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 3D

O ANSYS tem uma ferramenta que permite ao usuário visualizar fatias do corpo: o *Q-Slice*. Essa ferramenta mostra apenas um plano, isolando todo o restante do corpo, conforme o pedido do usuário. Aplicando o *Q-Slice* para a solução mostrada na figura anterior, obteremos a imagem mostrada na Figura 7.10.

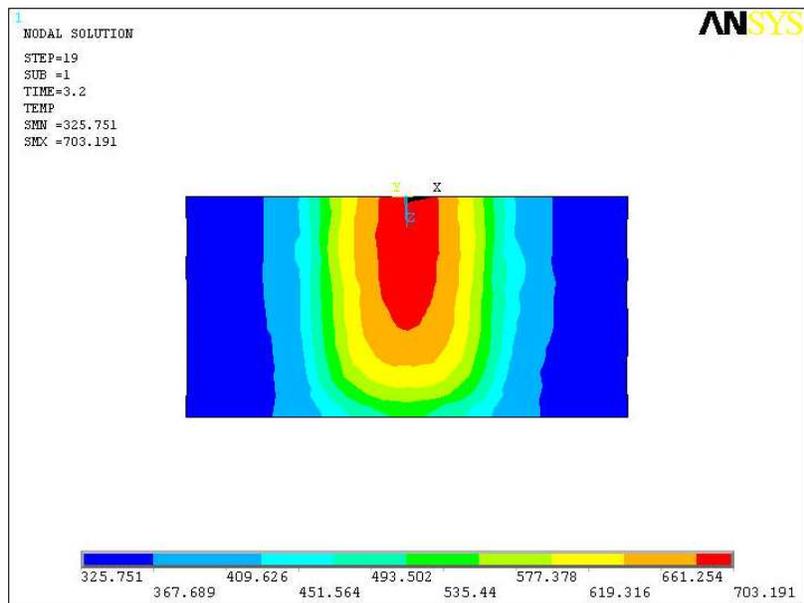


Figura 7.10 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 3D, utilizando a ferramenta Q-Slice.

Quando comparado este resultado com um obtido no modelo bidimensional, observa-se que é muito semelhante. Entre esses modelos estão, basicamente, no número de nós. Isso mostra que o modelo também é válido. A Figura 7.11 mostra o resultado utilizando um modelo bidimensional axissimétrico.

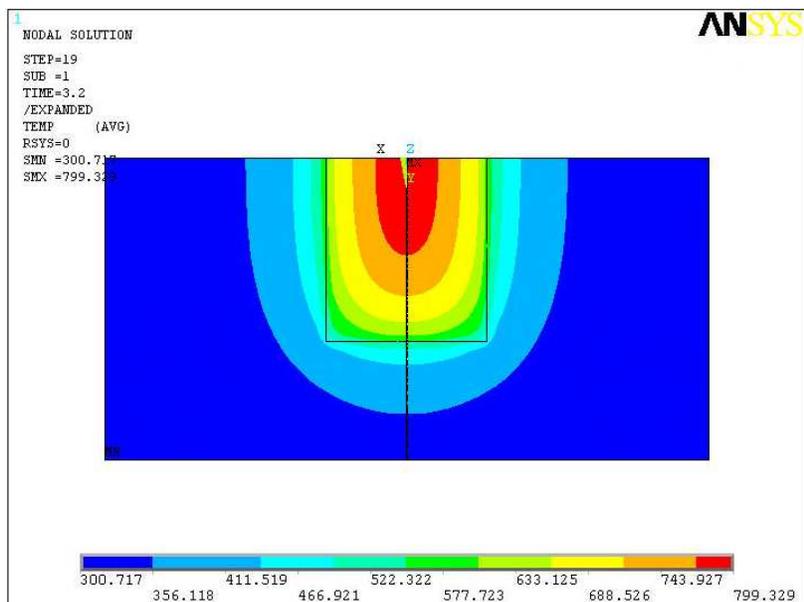
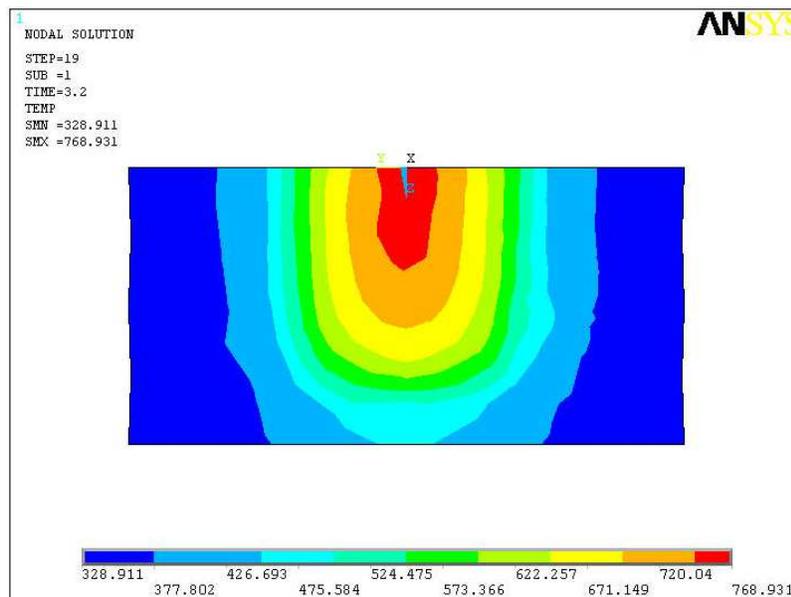
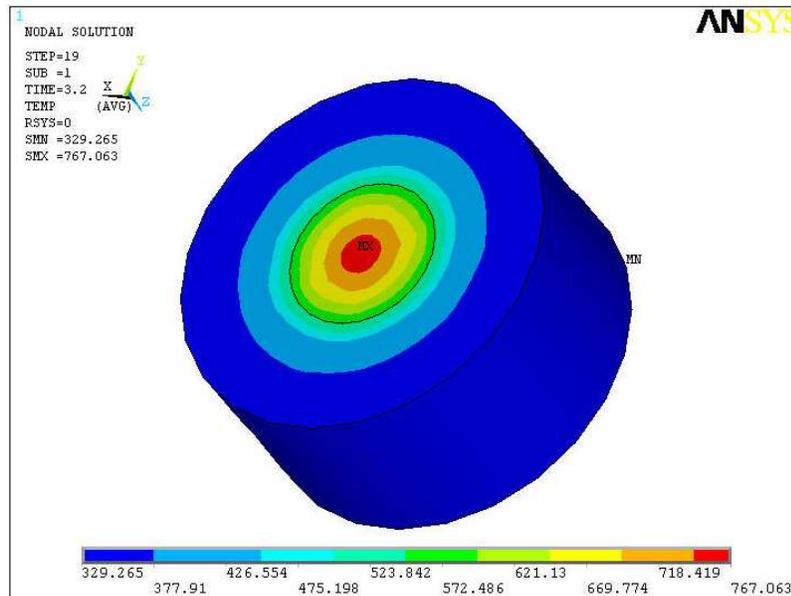


Figura 7.11 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico.

A seguir, são apresentados os modelos tridimensionais para todas as amostras junto a modelo bidimensional axissimétrico expandido e o gráfico de temperatura *versus* tempo.

7.4.1.1 Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R1 (414°C+)



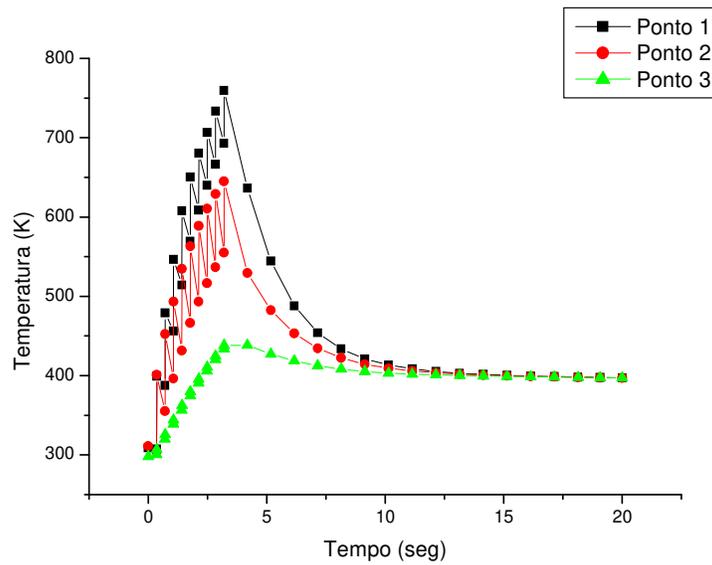


Figura 7.12 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R1

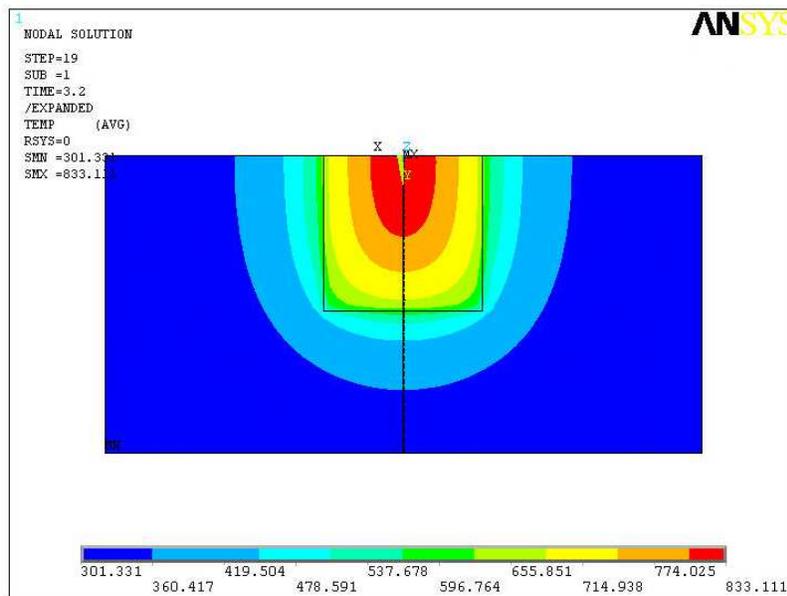
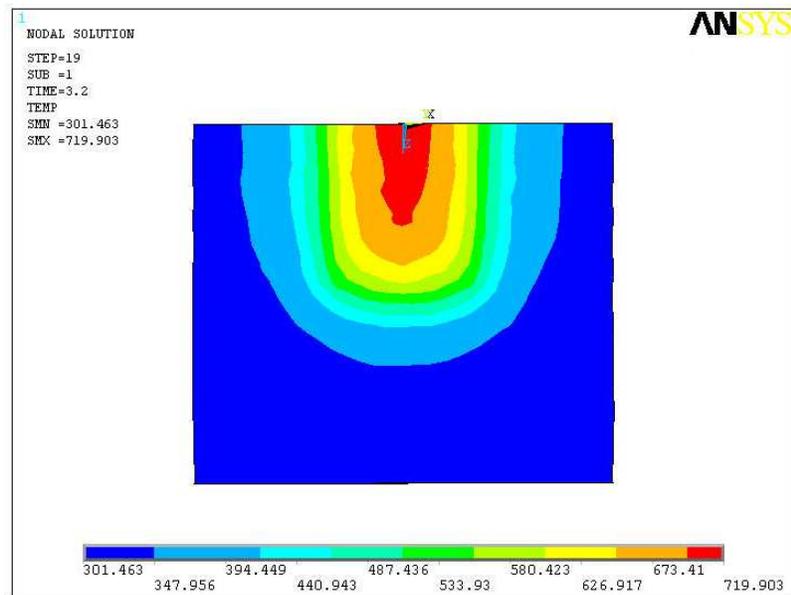
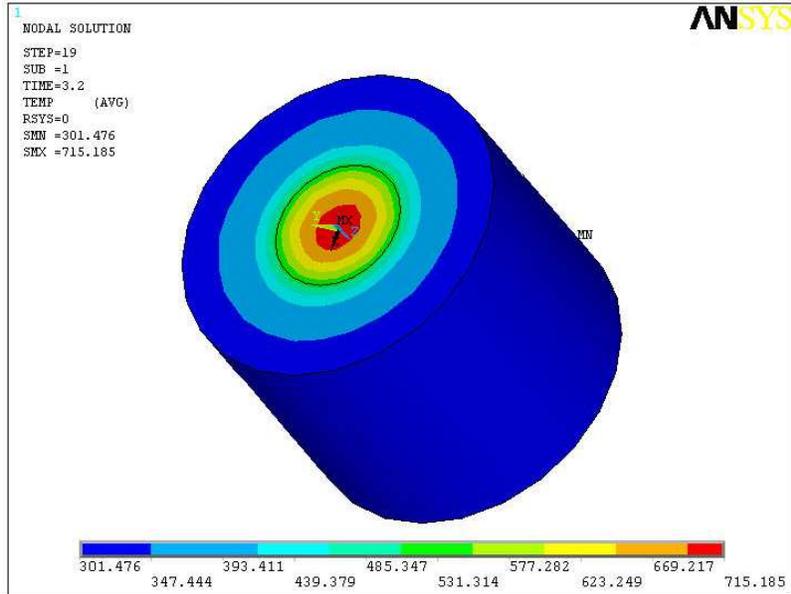


Figura 7.13 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R1

7.4.1.2 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R2 (440°C+)



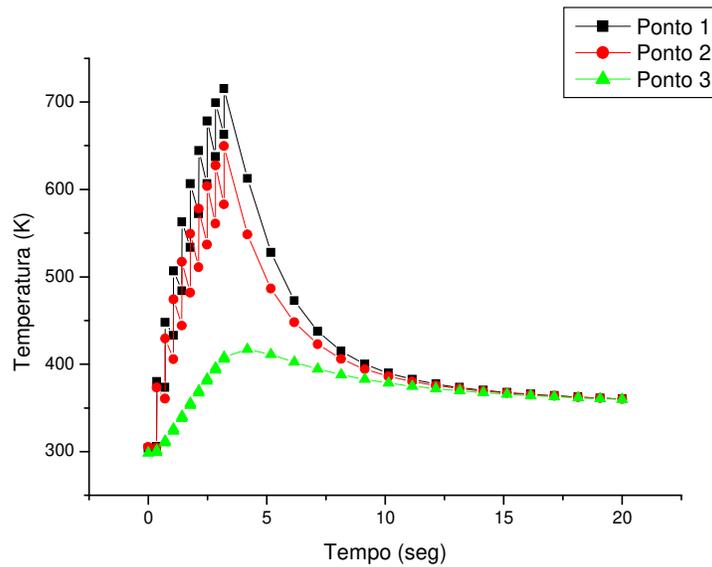


Figura 7.14 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R2

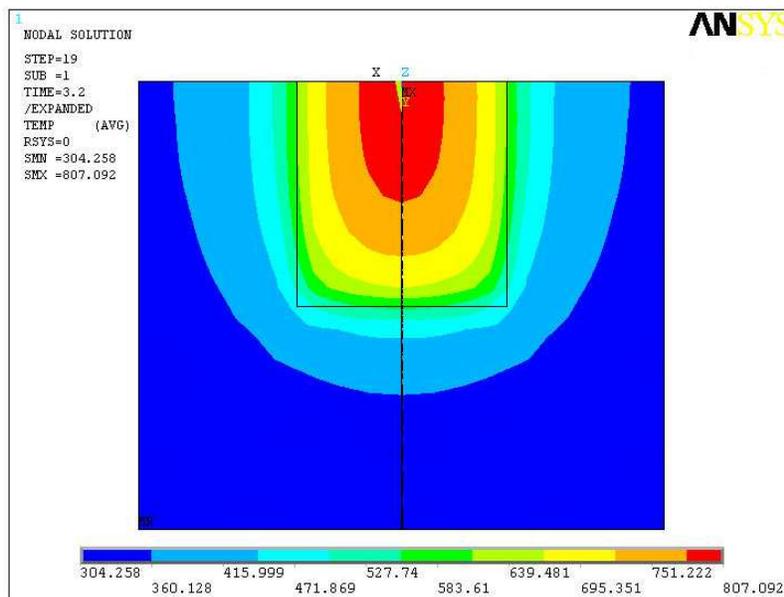
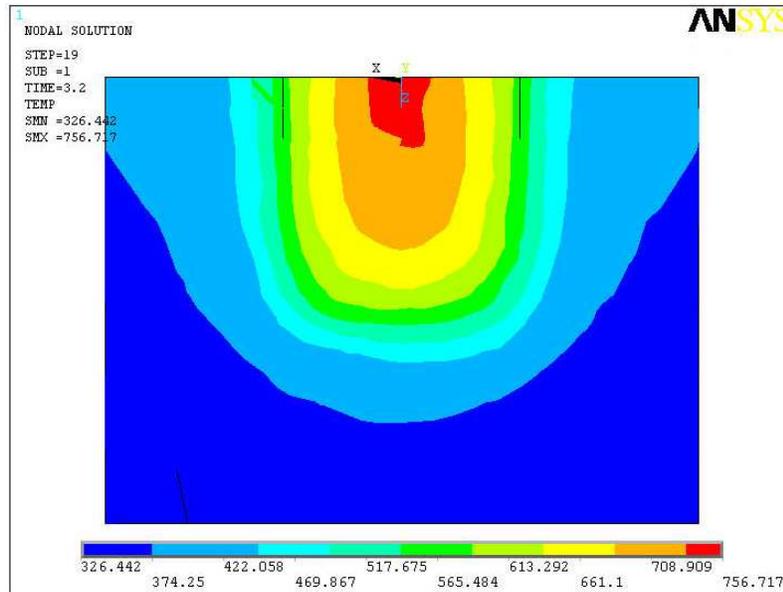
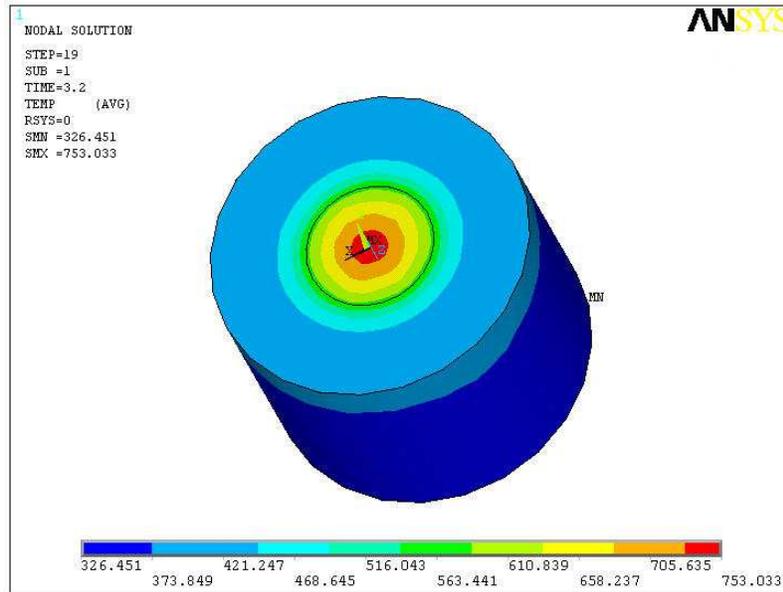


Figura 7.15 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R2

7.4.1.3 Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R3 (500°C +)



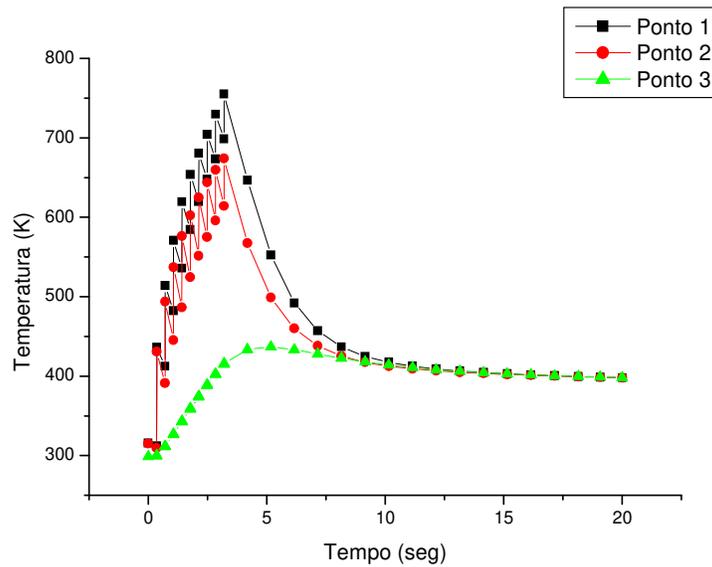


Figura 7.16 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R3.

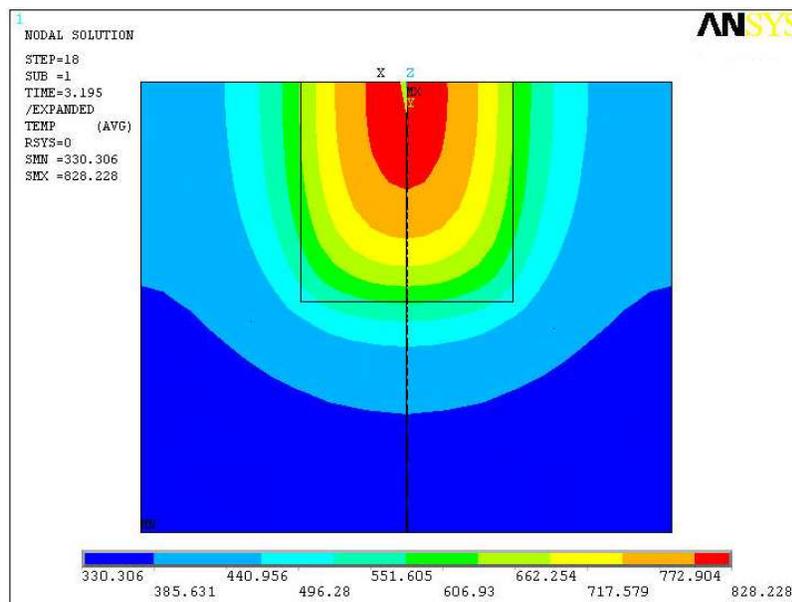
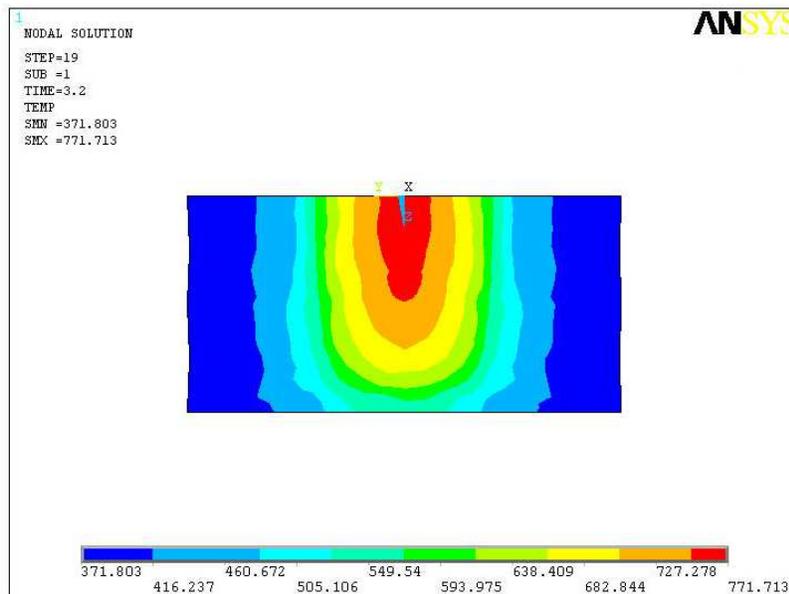
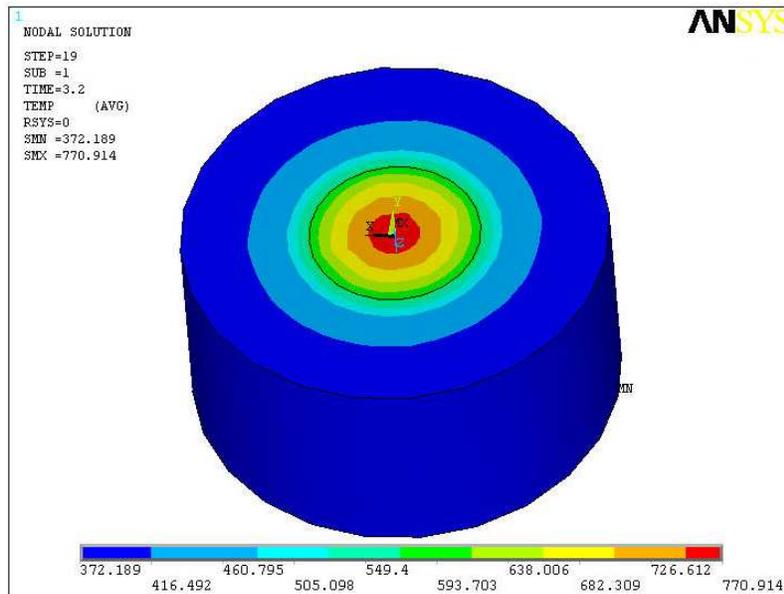


Figura 7.17 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R3.

7.4.1.4 Resíduo ultra pesado do petróleo ETA R4 (653°C +)



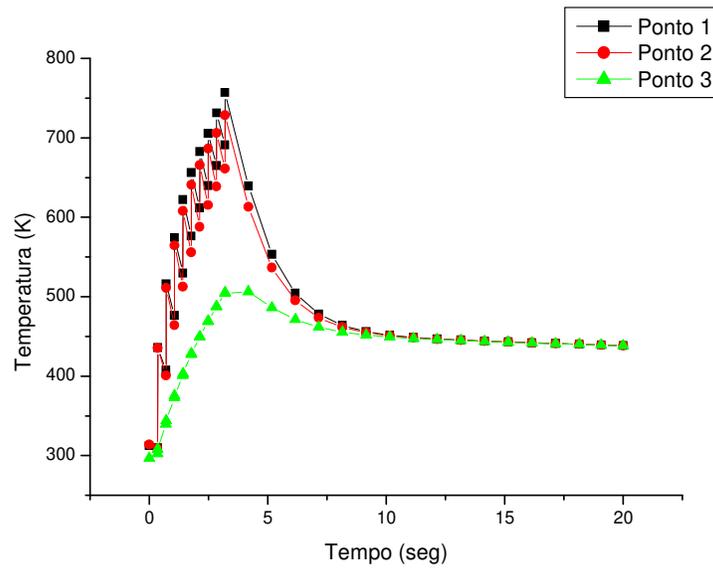


Figura 7.18 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D para o resíduo R4

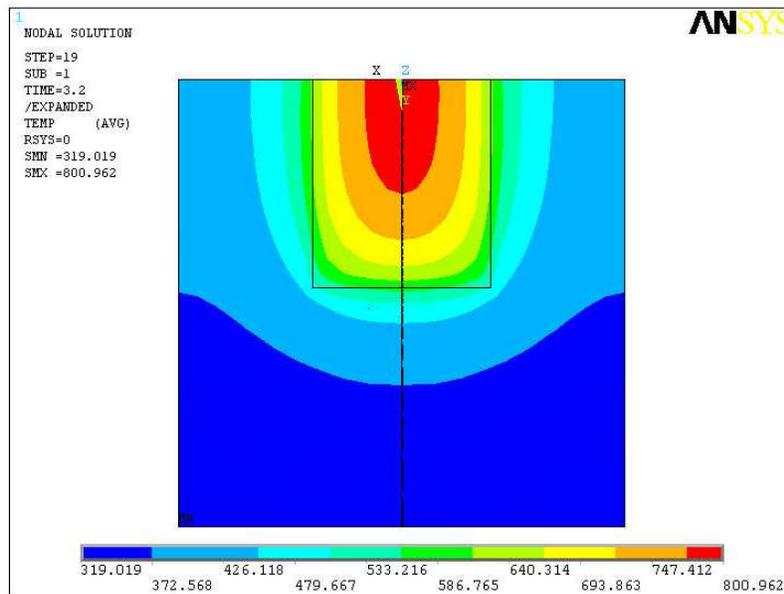
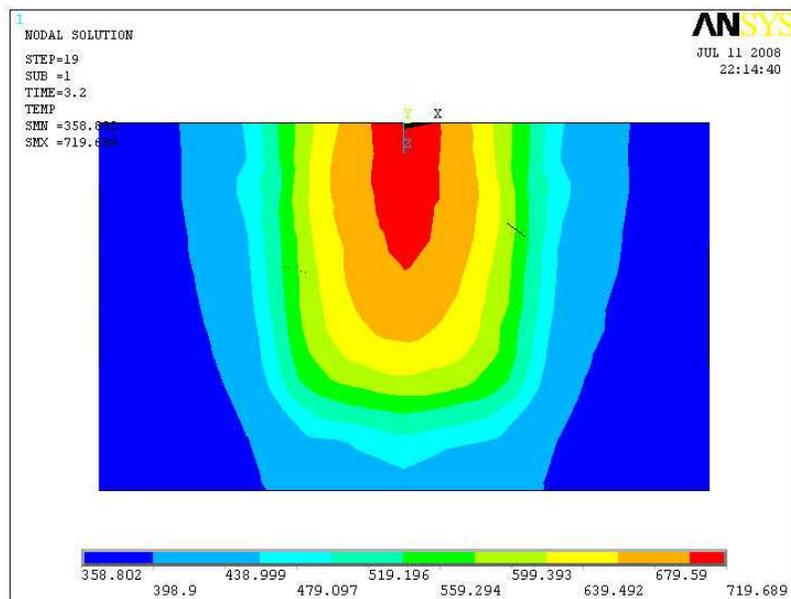
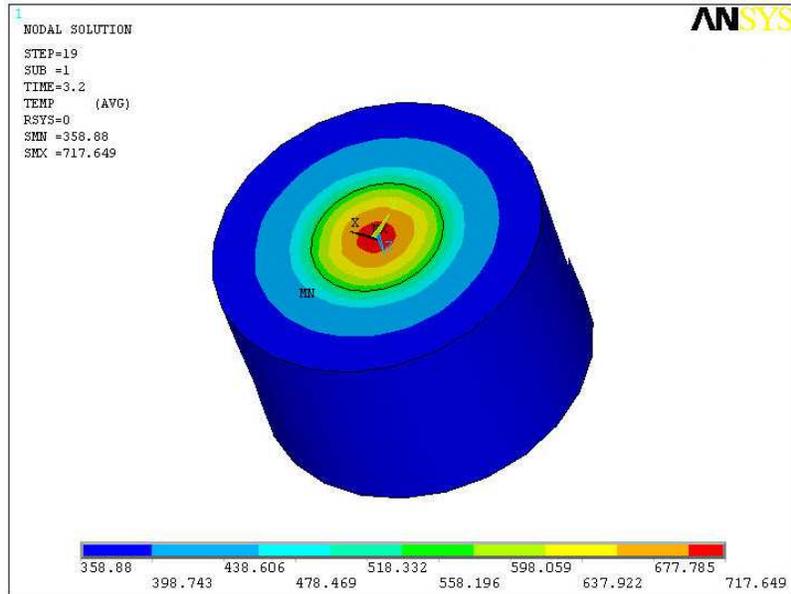


Figura 7.19 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico para o resíduo R4.

7.4.1.5 Resíduo ultra pesado de petróleo ETA R5 (707°C +)



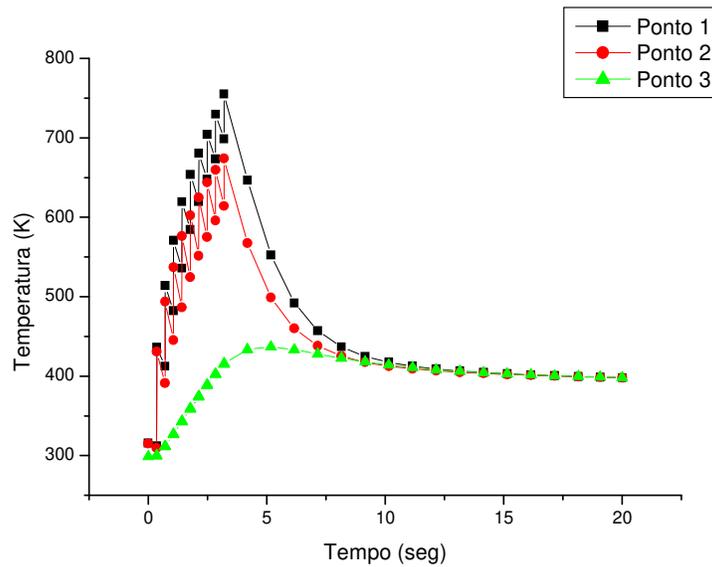


Figura 7.20 Gráficos do ANSYS em $t = 3,5503 \text{ seg}$ e distribuição temporal de temperatura do modelo 3D do resíduo R5

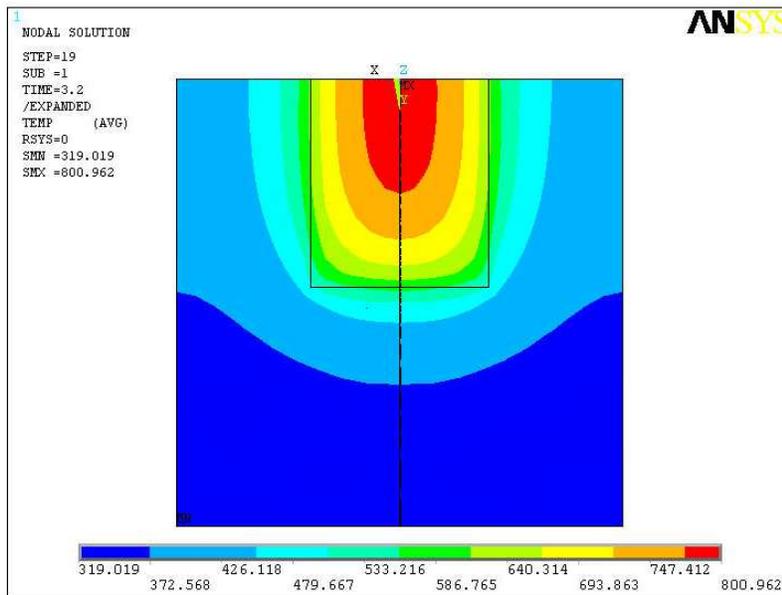


Figura 7.21 Mapa térmico do ANSYS para o modelo 2D axissimétrico do resíduo R5.

O comportamento do fenômeno de transferência de calor no material relacionado ao processo de craqueamento térmico por radiação desenvolvido no modelo tridimensional em ambiente ANSYS mostrou a variação e a propagação da temperatura em função do radio, indicando de acordo ao mapa térmico colorido a seletividade na formação dos produtos dependente da temperatura. Pode ser apreciado que para o diâmetro do feixe laser uma ampla faixa de temperaturas é registrada, indicando na cor vermelha a temperatura de craqueamento que envolve a ruptura de grupos aromáticos, saturados, insaturados e formação de gases.

O uso da ferramenta *Q-slice* para fatias em volumes apresenta a severidade do processo de craqueamento térmico em função da profundidade de absorção do laser de CO₂, onde as maiores temperaturas são alcançadas nesta parte do material conseguindo assim a ruptura da matriz de hidrocarbonetos em frações leves. O comportamento reportado no modelo tridimensional é semelhante ao modelo 2D axissimétrico reportado pelo mapa térmico de ANSYS concluindo que a avaliação do processo térmico relacionada ao craqueamento por radiação pode ser feito tanto por a construção direta em 3D ou por 2D com uma expansão tridimensional.

A diferença entre os dois modelos (2D e 3D) para todos os resíduos é apresentada na distribuição temporal de temperatura no qual os dois primeiros pontos relacionados à maior potência do feixe laser registra um intervalo de temperatura pequeno significando que a temperatura de craqueamento tem uma variação mínima dentro do diâmetro irradiado pelo feixe laser resultado ótimo para uma melhor controle sobre a superfície do material.

Ao elaborarmos o modelo tridimensional e bidimensional a pergunta a fazer é qual modelo desenvolver. A resposta para essa pergunta veio em um dos princípios do ANSYS: a axissimetria. Uma estrutura axissimétrica pode ser representada por um elemento plano (x,y) finito. A característica de axissimetria nada mais é do que a rotação do modelo bidimensional em 360°. O uso de tais estruturas reduz dramaticamente o tempo de modelagem e análise, se comparado ao tempo em um modelo puramente tridimensional. Todos os modelos axissimétricos usados pelo ANSYS são modelados em 360°. Dessa forma, todos os fluxos nodais de calor, forças, momentos, escoamentos de fluidos e cargas elétricas, fluxos magnéticos, etc., devem ser colocados dessa

forma. Além disso, todos os valores constantes, tais como geração de calor, áreas de convecção, capacidades térmicas devem ser colocadas em uma base tridimensional. A característica mais interessante do modelo bidimensional axissimétrico é o fato de o ANSYS expandí-lo para um modelo tridimensional. Dessa forma, a visualização é muito mais fácil e eficiente que no modelo tridimensional. Por todas as razões e vantagens expostas, o modelo bidimensional axissimétrico será adotado para futuros trabalhos.

7.5 CONCLUSÕES

O ANSYS se mostrou uma ferramenta bastante eficaz, no que diz respeito ao comportamento térmico do craqueamento por irradiação laser de CO₂ de resíduos pesados e ultra pesados de petróleo. Todos os dados obtidos nas simulações foram muito úteis para a análise do problema. Os perfis térmicos exibidos foram de fundamental importância para a identificação no que é a seletividade dos produtos obtidos pela irradiação laser. Tais simulações mostraram à técnica *Laser Cracking* uma promissória alternativa no processamento de hidrocarbonetos por apresentar elevadas temperaturas em intervalos curtos de tempo.

CAPITULO 8
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS
FUTUROS

8. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para este trabalho cumpriram as expectativas para os objetivos planejados inicialmente. As conclusões dos resultados mais importantes serão apresentadas a seguir:

A análise térmica mediante *DSC* demonstrou ser uma ferramenta útil para a determinação da capacidade calorífica específica, a entalpia e o teor de n-parafinas do resíduo da destilação atmosférica e seus resíduos obtidos por destilação molecular. Assim mesmo, a análise realizada a altas temperaturas permitiu conhecer a temperatura de craqueamento de ditos resíduos e a influência deste processo sobre seu calor específico e entalpia. Todos estes dados são de grande ajuda para a análise e melhoramento de processos que envolvam ditas propriedades como são a destilação molecular e o craqueamento térmico por radiação via laser de CO₂.

Apesar da complexa composição dos resíduos pesados e ultra pesados da destilação molecular, a utilização do sistema cromatográfico de gases acoplado a espectrometria de massas (*CG/EM*) permitiu uma boa identificação e quantificação de seus componentes com estruturas parafínicas de até 36 carbonos e aromáticos com até 10 carbonos. O uso desse sistema determinou a predominância de compostos aromáticos de tipo $C_{10}H_{16}$ para as mostras *C, R1 e R2*. O resíduo *R3* apresentou substâncias parafínicas com uma repartição equitativa em todo o intervalo, enquanto *R4 e R5* mostraram pouco conteúdo parafínico nesta faixa devido a que apresentam uma maior composição de substâncias com pesos moleculares não detectáveis pelo equipamento tais como asfaltenos, aromáticos policíclicos e parafinas com mais de 36 carbonos, etc característicos de petróleos ultra pesados ($^{\circ}API < 10$).

A cromatografia de gases acoplada a espectrometria de massas é uma técnica analítica rápida e eficiente para a caracterização dos resíduos da destilação molecular antes e depois da irradiação com o laser reportando mudanças significativas na composição parafínica e aromática dentro da faixa detectável pelo equipamento.

A utilização da condição de irradiação experimental fazendo operar o laser de CO_2 com uma potência de $25W$ e uma velocidade de varredura de 1595 mm/s sob a superfície dos resíduos ultra pesados produz um aumento em hidrocarbonetos característicos em $C_8 - C_{10}$ a maioria identificados como frações aromáticas (etilbenzeno, σ -xileno e ρ -xileno). Além disso, composto de hidrocarbonetos $C_{25} - C_{36}$ forem produzidos nos resíduos com maior peso molecular. Este resultado confirma à técnica de craqueamento térmico por radiação laser como uma nova alternativa para o tratamento das frações pesadas e ultra pesadas do petróleo.

A determinação das propriedades ópticas, físico-químicas e térmicas contribuiu na solução do modelo numérico do fenômeno de transferência de calor relacionados ao craqueamento térmico de resíduo de petróleo através da simulação em ambiente *ANSYS*. O resultado da simulação apresentou a distribuição de temperatura produzida pelo calor gerado oriundo do laser identificando para as faixas de temperaturas dentro do mapa térmico a os possíveis produtos obtidos pela irradiação. Além disso, a distribuição térmica ao longo do tempo reportou um gradiente de temperatura grande para pequenas profundidades de absorção de energia significando que amostra pode alcançar elevadas ou baixas temperaturas em curtos tempos, em outras palavras, o mesmo material pode ser facilmente aquecido ou resfriado mediante um controle localizado na superfície.

Finalizando, os dados obtidos neste trabalho avaliaram o procedimento *Laser Cracking* como uma promissora alternativa de refino das frações pesadas de petróleo com muitas vantagens como um consumo energético para levar à temperatura inicial mínimo, além de ter um controle na temperatura localizado na superfície e a configuração do processo é simples e compacta.

8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação deste trabalho apresenta-se a seguir as sugestões para aperfeiçoar esta nova técnica para o processamento de qualquer fração de hidrocarboneto presente em diferentes tipos de petróleo e resíduos de petróleos.

- Fazer um planejamento experimental nas condições de irradiação do procedimento *laser cracking* variando potência e velocidade de varredura tendo como resposta a temperatura de craqueamento e o tempo de reação, visando uma seletividade dos produtos.
- Quantificação e identificação da fração gasosa irradiada por o laser utilizando *CG/EM*. Comparar a metodologia experimental com outra técnica de identificação de hidrocarbonetos com maior sensibilidade para compostos com maiores pesos moleculares, como por exemplo, Cromatografia com destilação simulada (SIMDIS).
- Convalidação da técnica de craqueamento térmico por radiação através de medidas dos pesos moleculares das frações de petróleo antes e depois da irradiação com laser.
- Avaliação da técnica de radiação também como viscorredutor das frações pesadas de petróleo e de petróleos pesados para facilitar o transporte dos mesmos.

CAPITULO 9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abadie, E. (1997). *Craqueamento Catalítico*. Rio de Janeiro: Petróleo Brasileiro S.A PETROBRAS.
2. Abdul-Halim, A., Mohammed, k., & Hankish, K. (1985). Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Fractions by Infrared Spectroscopy. *Analyst*, 110, 1477-1480.
3. Aboul-Seoud, A., & Moharam, H. (1999). A simple thermal conductivity-temperature correlation for undefined petroleum and coal liquid fractions. *Institution of Chemical Engineers*, 77, 248-252.
4. ASTM. (2001). Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. *DESIGNATION E 1269-01*. ASTM CORPORATION.
5. Batistella, C. B. (1996). *Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrifugo*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.
6. Becker, J. R. (1997). *Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes*. Tulsa, Okla. : PennWell Books.
7. Bejan, A., & Kraus, A. (2003). *Heat transfer Handbook*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
8. Chen, J., & Zhang, J. (2004). Determining the wax content of crude oil by using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 410, 23-26.
9. Chester, A. W., & Cormier, J. (1983). *Patente N° US 4,416,765*. New York, NY-United States.
10. Gonçalves, C., & Da Silva, C. (2007). Petróleo Pesado e ultrapesado: Reservas e produção mundial. *TN Petróleo* (57), 76-81.
11. Gray, M. R. (1994). *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. New York: M. Dekker.
12. Hansen, A., Larsen, E., Pedersen, W., & Nielsen, A. (1991). Wax precipitation from north sea crude oils.3.Precipitation and Dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy and fuels*, 5, 914-923.
13. Incropera, F., & DeWitt, D. (2003). *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Rio de Janeiro: LTC.

14. Jardini, A. (2001). *Desenvolvimento de um sistema de estereolitografia térmica em três dimensões na construção de protótipos com a aplicação do laser de CO₂*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.
15. Kusters, P. (1984). *Patente Nº 4,426,278*. Midland, MI-United States.
16. Iavrovsky, K., Brodsky, A., Znovov, N., & Titov, V. (1961). Radiation-thermal conversion of oil fractions. *Oil chemistry* , 3, 370-383.
17. Létoffé, J. (2002). *Interpreting DSC curves; Part 2: Isothermal measurements. Characterization of petroleum products with DSC* . USERCOM METTLER TOLEDO.
18. Létoffé, J., Claudy, P. K., Garcin, M., & Volle, J. (1995). Crude oil: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c and thermomicroscopy. *Fuel* , 74 (6), 810-817.
19. Létoffé, J., Claudy, P., Garcin, M., & Volle, J. (1994). Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry. *Fuel* , 74 (1), 92-92.
20. Long. (1959). *Patente Nº US 2,905,606*.
21. Long. (1966). *Patente Nº US 2,905,607*.
22. Lopes Savioli, M. (2008). *Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP.
23. Lugão, A., & Andrade e Silva, L. (1998). Status and future trends of radiation processing in brazil. *Radiation and Physical Chemistry* , 52, 603-606.
24. Matens, A., & Bellet, S. (1991). *Patente Nº 4,997,525*. Tour Neptune,FR-United States.
25. Matovich, E. (1977). *Patente Nº US 4,056,602*. United States.
26. Mirkin, G., Zaykina, R., & Zaykin, Y. (2003). Radiation methods for upgrading and refining of feedstock for oil chemistry. *Radiation Physics and Chemistry* , 67, 311-314.
27. Mustafaev, I. (1990). Radiation-induced thermal conversion of heavy oil fraction and organic part of oil-bitumen species. *High Energy Chemistry* , 24, 22-26.
28. Petróleo, A. N. (2007). *Reporte anual de reservas de Petróleo para o Brasil* . Rio de Janeiro.

29. Ramani, S., & Keller, A. (2000). *Patente N° US 7,122,170*. Houston, TX-United States.
30. Ramani, S., Keller, A., & Panjala, D. (2008). *Patente N° US 7,326,397*. Houston, TX-United States.
31. Rosenfold, J., Dubow, J., & Rajeshwar, K. (1982). Thermal analyses of ohio bituminous coals. *Thermochimica Acta*, 53, 321-332.
32. Scarparo, M., Kiel, A., Zhiyao, Z., Ferrari, C., Chen, Q., Miller, A., et al. (1997). Study of resin based materials using CO2 laser stereolithography. *Polymer*, 92, pp. 2175-2181.
33. Skripchenko, G., Sekrieru, N., Larina, Z., & Smutkina, O. (1986). Effect of irradiation on heavy petroleum and coal products. *Kimiya Tverdogo Topliva*, 55-59.
34. Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and technology of petroleum*. New York: Marcel Dekker.
35. Swallow, A. J. (1973). *Radiation chemistry: an introduction*. Londres: Longman.
36. Tan, C., & Che Man, Y. (2000). Differential Scanning Calorimetric Analysis of Edible Oils: Comparison of Thermal properties and chemical composition. *JAACS*, 77 (2), 143-155.
37. Topchiev, A., & Polak, L. (1962). Hydrocarbon Radiolysis. *Academic Science Publishers*, 208.
38. Zanier, A., & Jackle, H. (1996). Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochimica Acta* 287, 203-212.
39. Zaykin, Y., & Zaykina, R. (2007). *Patente N° WO 2007/070698 A2*. Opelika, Alabama-United States.