UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

DANIEL BUDANT CANZIANI

COMPORTAMENTO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO EM PROPANO E n-BUTANO

Curitiba

2008

DANIEL BUDANT CANZIANI

COMPORTAMENTO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO EM PROPANO E n-BUTANO

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye
Co-orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Curitiba

2008

TERMO DE APROVAÇÃO

UFPR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e um dias do mês de julho de 2008, na Sala de Pós-Graduação do PPGEQ - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima qüinquagésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Processos Térmicos. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Papa Matar Ndiaye (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR) e Marcos Lucio Corazza (URI). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Daniel Bundant Canziani** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **"EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE FRAÇÕES PESADAS DO PETRÓLEO EM PROPANO E n-BUTANO".** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 21 de julho de 2008.

Prof.Dr. Papa Matar Ndiaye
Orientador

Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza
Examinador

Prof.Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador

Dedico este trabalho à minha mãe, pelo amor, dedicação e carinho que nunca faltaram em toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

À comunidade acadêmica URI – Campus de Erechim;

Aos amigos que fiz em Erechim, os quais nunca esquecerei:

Ao João Paulo Bender (Joãozinho), Marcio Mazzuti (Mazzutinho) e Jarbas Ferrari (Jarbório) pela acolhida em sua casa na primeira vez em que fui a Erechim;

Ao Roberto Verlindo (Betão), Eduardo Melara (Duca) e Roberto Barbosa (Barbosinha) pela segunda acolhida em Erechim e pela boa convivência durante esses nove meses, os quais foram de extrema importância para meu amadurecimento e conhecimento;

Ao Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira e ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza pelo acompanhamento, suporte, discussões, diversões, por mostrar seus pontos de vista, pelo apoio, pela confiança, por sempre estarem dispostos a me ajudar, e obrigado principalmente pela amizade;

A todos que lá convivi.

À minha noiva Ana Letícia, pelo amor, paciência, apoio e compreensão por minha ausência em datas e momentos especiais.

Ao meu orientador e amigo Papa Matar Ndiaye pela confiança, oportunidade para a realização deste trabalho e por me ajudar a compreender como se faz ciência.

À Agencia Nacional do Petróleo e o PRH-24 pelo apoio financeiro.

Ao PIPE e à UFPR, pelo suporte técnico.

A Engenharia é a ponte entre
o Ideal e o Real.

Daniel Canziani

RESUMO

A alta demanda de consumo de energia provocada pelo crescimento econômico tem provocado uma diminuição gradativa das reservas de óleo leve convencional e um aumento significativo de óleos de elevado grau API. Deve ser observado também que grande parte do óleo não recuperado em campos de petróleo é constituída por frações pesadas possuindo as mesmas características dos óleos pesados. O Brasil, segundo dados da ANP de 2004, dispõe de uma reserva provada de petróleo de 11 bilhões de barris, sendo 2,9 bilhões de barris referentes a óleos pesados, em sua maior parte situados em campos marítimos. Esses óleos pesados ao passarem pelo processo de refino, geram uma maior quantidade de compostos pesados, principalmente nas etapas de destilação atmosférica e destilação a vácuo. Um dos maiores desafios da indústria petrolífera é a preparação e adequação das refinarias existentes para o processamento do petróleo pesado em grandes quantidades. Especificamente este trabalho objetiva levantar dados de equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas envolvendo GOP (Gasóleo Pesado), RAT (Resíduo Atmosférico) e Marlim (Óleo cru) em propano e n-butano, utilizando o método estático-sintético. A influência da adição de metanol sobre a pressão de transição também é investigada. Grande parte dos sistemas investigados apresentaram o LCEP (Lower Critical End Point) e o sistema com GOP e propano obedeceu ao diagrama do Tipo V (segundo a classificação de van Konynenburg e Scott).

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, GOP, RAT, Marlim.

ABSTRACT

The high demand of energy consumption due to economic growth has caused a gradual reduction of reserves of conventional light oil and a significant increase of use high API degree oil. It's also important to observe that a great part of the non-recovered oil in oil-fields consists of heavy fractions that have the same characteristics of the heavy oils. Brazil, according to information provided by ANP in 2004, holds an oil reserve of 11 billion barrels, in which 2,9 billion barrels refer to heavy oils, most of them settled off set. These heavy oils might produce a big amount of heavy compound by the refining process, mainly in the atmospheric and vacuum distillations. There one of the biggest challenges of the oil industry is to prepare and adjust the existing refineries for processing large quantities of heavy oil. Therefore the aim of this work is to measure phase equilibria data at high-pressure of systems involving GOP (Heavy Gasoil), RAT (Atmospheric Residue) and Marlim (crude oil) in n-butane and propane by the static-synthetic method, as well as to investigated the influence of addition of methanol on the transition pressure. Most systems investigated presented the LCEP (Lower Critical End Point), and the GOP/Propane system followed the Type V diagram (according to the classification of van Konynenburg and Scott).

Key words: Phase Equilibria, GOP, RAT, Marlim.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA REFINARIA.....16
FONTE: Simão (2004).....16
FIGURA 2.1 - SOLUBILIDADE DO CO_2 EM FUNÇÃO DA PRESSÃO.....19
FIGURA 2.2 - PROJEÇÃO P-T-X PARA UM FLUIDO COM COMPORTAMENTO DE FASES TIPO I.....24
FIGURA 2.3 - PROJEÇÃO P-X A DETERMINADAS TEMPERATURAS PARA UM FLUIDO TIPO I.....24
FIGURA 2.4 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO I.....25
FIGURA 2.5 - PROJEÇÃO P-T DOS SUBTIPOS DOS SISTEMAS TIPO I.....25
FIGURA 2.6 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO II.....26
FIGURA 2.7 - PROJEÇÃO P-T DAS TRÊS POSSÍVEIS CURVATURAS DA LINHA CRÍTICA DE EQUILÍBRIO LL PARA O SISTEMA TIPO II.....26
FIGURA 2.8 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO III.....27
FIGURA 2.9 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO III APRESENTANDO AS QUATRO POSSIBILIDADES PARA A LINHA CRÍTICA.....27
FIGURA 2.10 - PROJEÇÃO P-T-X PARA UM FLUIDO COM COMPORTAMENTO DE FASES TIPO IV.....29
FIGURA 2.11 - PROJEÇÃO P-X A DETERMINADAS TEMPERATURAS PARA UM FLUIDO TIPO IV.....29
FIGURA 2.12 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO IV.....29
FIGURA 2.13 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO V.....30
FIGURA 2.14 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO VI.....31
FIGURA 2.15 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO VII.....31
FIGURA 2.16 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO VIII.....32
FIGURA 2.17 - PROJEÇÃO P-T NO COMPORTAMENTO DE FASES DE UM FLUIDO TIPO IV PARA MISTURAS BINÁRIAS (A) SOLUTO + SOLVENTE E (B) POLÍMERO + SOLVENTE SC.....33
FIGURA 3.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO.....36
FIGURA 3.2 - FOTOGRAFIA DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO CONECTADA A CAMISA DE AQUECIMENTO.....38

FIGURA 3.3 – FOTOGRAFIA DO PISTÃO UTILIZADO NA CÉLULA DE EQUILÍBRIO 38
FIGURA 3.4 - DETALHE DAS CONEXÕES DE FECHAMENTO DA CÉLULA COM RESPECTIVOS ANÉIS DE VEDAÇÃO E JANELAS DE SAFIRA.....38
FIGURA 3.5 - POSICIONAMENTO DOS COMPONENTES DOS VISORES DA CÉLULA 39
FIGURA 3.6 - VISTA GERAL DA UNIDADE DE MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES 42
FIGURA 3.7 – VISTA FRONTAL DA CÉLULA MOSTRANDO O POSICIONAMENTO DO TERMOPAR E DA LINHA DE ALIMENTAÇÃO DO SOLVENTE.....42
FIGURA 3.8 – EXEMPLO DE MEDIDA DE PONTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR. 45
FIGURA 4.1 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/MARLIM, PROPANO/GOP E PROPANO/RAT 50
FIGURA 4.2 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO/GOP E n-BUTANO/RAT 52
FIGURA 4.3 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/MARLIM E n-BUTANO/MARLIM 53
FIGURA 4.4 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/GOP E n-BUTANO/GOP 53
FIGURA 4.5 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/RAT E n-BUTANO/RAT 54
FIGURA 4.6 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+MARLIM, PROPANO+METANOL(1%)/MARLIM E PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM.....60
FIGURA 4.7 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+GOP, PROPANO+METANOL(1%)/GOP E PROPANO+METANOL(5%)/GOP 60
FIGURA 4.8 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+RAT, PROPANO+METANOL(1%)/RAT E PROPANO+METANOL(5%)/RAT 61
FIGURA 4.9 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(1%)/MARLIM E n-BUTANO+METANOL(5%)/MARLIM 62
FIGURA 4.10 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/GOP, n-BUTANO+METANOL(1%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(5%)/GOP 63
FIGURA 4.11 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/RAT, n-BUTANO+METANOL(1%)/RAT E n-BUTANO+METANOL(5%)/RAT.....63

FIGURA 4.12 - DIAGRAMA P-W DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP .67
FIGURA 4.13 - DIAGRAMA P-T PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP.....67
FIGURA 4.14 - DIAGRAMA P-T-w SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP.....68
FIGURA 4.15 - DIAGRAMA P-W PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT 70
FIGURA 4.16 - DIAGRAMA P-T PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT 71
FIGURA 4.17 - DIAGRAMA P-W PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM.....73
FIGURA 4.18 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM COM 1% E 5% DE ÓLEO.....73
FIGURA 4.19 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM COM 10% E 15% DE ÓLEO.....74

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - FRACIONAMENTO PARA O GOP E RAT 18
TABELA 3.1 - DENSIDADE DOS SOLVENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO NAS CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA 44
TABELA 3.2 - CARACTERÍSTICAS DOS SOLVENTES 46
TABELA 4.1 - SISTEMAS INVESTIGADOS NESTE TRABALHO 48
TABELA 4.2 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO/MARLIM, PROPANO/GOP E PROPANO/RAT 49
TABELA 4.3 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO/GOP E n-BUTANO/RAT 51
TABELA 4.4 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO+METANOL(1%)/MARLIM, PROPANO+METANOL(1%)/GOP E PROPANO+METANOL(1%)/RAT 56
TABELA 4.5 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS n-BUTANO+METANOL(1%)/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(1%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(1%)/RAT 57
TABELA 4.6 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM, PROPANO+METANOL(5%)/GOP E PROPANO+METANOL(5%)/RAT 58
TABELA 4.7 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS n-BUTANO+METANOL(5%)/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(5%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(5%)/RAT 59
TABELA 4.8 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP 65
TABELA 4.9 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT 69
TABELA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM 72

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

CPA – Cubic Plus Association

F1 - Compostos Saturados

F2 - Compostos Aromáticos

F3 - Compostos Sulfurados Nitrogenados

F4 - Compostos Polares

FCC – Tratamento Catalítico Fluido

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GOL – Gasóleo Leve

GOP – Gasóleo Pesado

HDTD - Hidrotratamento de Diesel

LV – Líquido-Vapor

LL – Líquido-Líquido

LLV – Líquido-Líquido-Vapor

LF – Líquido-Fluido

LLF – Líquido-Líquido-Fluido

LCEP – Lower Critical End Point

LCST – Lower Critical Solution Temperature

ODES – Óleo Desasfaltado

P-T – Pressão-Temperatura

P-W – Pressão-Composição

P-T-W – Pressão-Temperatura-Composição

RV – Resíduo de Vácuo

RASF – Resíduo Asfáltico

RAT – Resíduo Atmosférico

SAFT-VR – Statistical Associating Fluid Variable Range

SC – Super Crítico

UCEP – Upper Critical Temperature

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
1.1 JUSTIFICATIVA 15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
2.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS 21
2.2 DIAGRAMAS DE FASES A ALTAS PRESSÕES 23
2.2.1 Tipo I 24
2.2.2 Tipo II 25
2.2.3 Tipo III 27
2.2.4 Tipo IV 28
2.2.5 Tipo V 30
2.2.6 Tipo VI 30
2.2.7 Tipo VII 31
2.2.8 Tipo VIII 32
2.2.9 Sistemas Polímero + Solvente Super Crítico (SC). 33
3. MATERIAIS E MÉTODOS 35
3.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL 35
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 43
3.3 COMENTÁRIOS 46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 48
4.1 SISTEMAS SEM METANOL 49
4.2 METANOL E SUA INFLUÊNCIA NOS SISTEMAS 54
4.3 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP 64
4.4 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT 68
4.5 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/ MARLIM 71
5. CONCLUSÕES 75
5.1 SUGESTÕES 75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77
APÊNDICE A 80
APÊNDICE B 81
APÊNDICE C 82

1. INTRODUÇÃO

A história da indústria petrolífera do Brasil se confunde com a criação da Petrobras, em 1953, empresa que alavancou a exploração deste recurso natural que se tornaria um dos termômetros da geopolítica internacional. Em nível mundial, de acordo com os números publicados no *BP Statistical Review of World Energy 2006* o Brasil ocupa o 17º lugar no *ranking* dos maiores produtores de petróleo do mundo.

De acordo com a "*American Society for Testing and Materials"* (ASTM) o petróleo é definido como sendo uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos, nitrogenados e oxigenados. Ele pode ser removido da terra no estado líquido, geralmente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas, tais como: água, matérias orgânicas e gases. O petróleo, também, denominado de óleo cru pode variar na cor (preta à castanho-clara), na densidade e na viscosidade.

Basicamente o petróleo é constituído pelas seguintes frações:

- Hidrocarbonetos: parafínicos, isoparafínicos, naftênicos, olefínicos, aromáticos;
- Asfaltenos, maltenos e resinas;
- Compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos.

Em um estudo comparativo realizado pelo *American Petroleum Institute* (API) chegou-se às seguintes conclusões:

- Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos em diferentes quantidades.
- A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarboneto presente varia muito, e por isso existem petróleos de características diferentes.

Grande parte do petróleo brasileiro (cerca de 80%) é oriundo da Bacia de Campos localizada no estado de Rio de Janeiro. Esse petróleo, denominado de Marlim, tem um grau API 19. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) óleos crus com grau API[1] entre 10 e 22 são

[1] Ver Apêndice A.

denominados “pesados”. Isso é devido à grande proporção de hidrocarbonetos de alto peso molecular, tipicamente mais de 60 átomos de carbono por molécula. Essa característica dificulta a separação óleo-água nos separadores de superfície e faz com que o refino desses óleos, com as tecnologias atuais, resulte em menores quantidades de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), gasolina, querosene e diesel, o que reduz o seu valor comercial. Adicionalmente, os óleos pesados apresentam-se com elevada viscosidade – de 100 a 10000 vezes a viscosidade da água – o que torna difícil, cara e muitas vezes inviabiliza sua movimentação desde o reservatório até a superfície, etapa denominada produção (Bannwart *et al.* 2006). Essa combinação de baixo valor comercial e alto custo de produção explica porque a produção dos óleos convencionais, mais leves e menos viscosos, tem predominado ao longo de toda a história da indústria do petróleo.

1.1 JUSTIFICATIVA

A alta demanda de consumo de energia provocada pelo crescimento econômico tem provocado uma diminuição gradativa das reservas de óleo leve convencional e um aumento significativo de óleos de elevado grau API. Estima-se que reservas de óleos com grau API superior a 10 somam perto de 6 trilhões de barris, volume cerca de três vezes maior que o total de óleo convencional, do qual aproximadamente metade já foi produzido. No ano de 2000, do total de 25 bilhões de barris produzidos no mundo, os óleos pesados responderam por apenas 3 bilhões. Deve ser observado também que grande parte do óleo não recuperado em campos de petróleo é constituída por frações pesadas possuindo as mesmas características dos óleos pesados. O Brasil, segundo dados da ANP de 2004, dispõe de uma reserva provada de petróleo líquido de 11 bilhões de barris, sendo 2,9 bilhões de barris referentes a óleos pesados, em sua maior parte situados em campos marítimos. Esta parcela poderá duplicar, em médio prazo, com a implantação de novos projetos de produção, que, se bem sucedidos, poderão incorporar às reservas grandes volumes já descobertos. No entanto, um dos maiores desafios da indústria petrolífera é a preparação e adequação das refinarias existentes para o processamento do petróleo pesado em grandes quantidades.

Esses óleos pesados ao passarem pelo processo de refino, geram uma maior quantidade de compostos pesados, principalmente nas etapas de destilação atmosférica e destilação a vácuo. A Figura 1.1 esquematiza o processo de tratamento do óleo cru em uma refinaria.

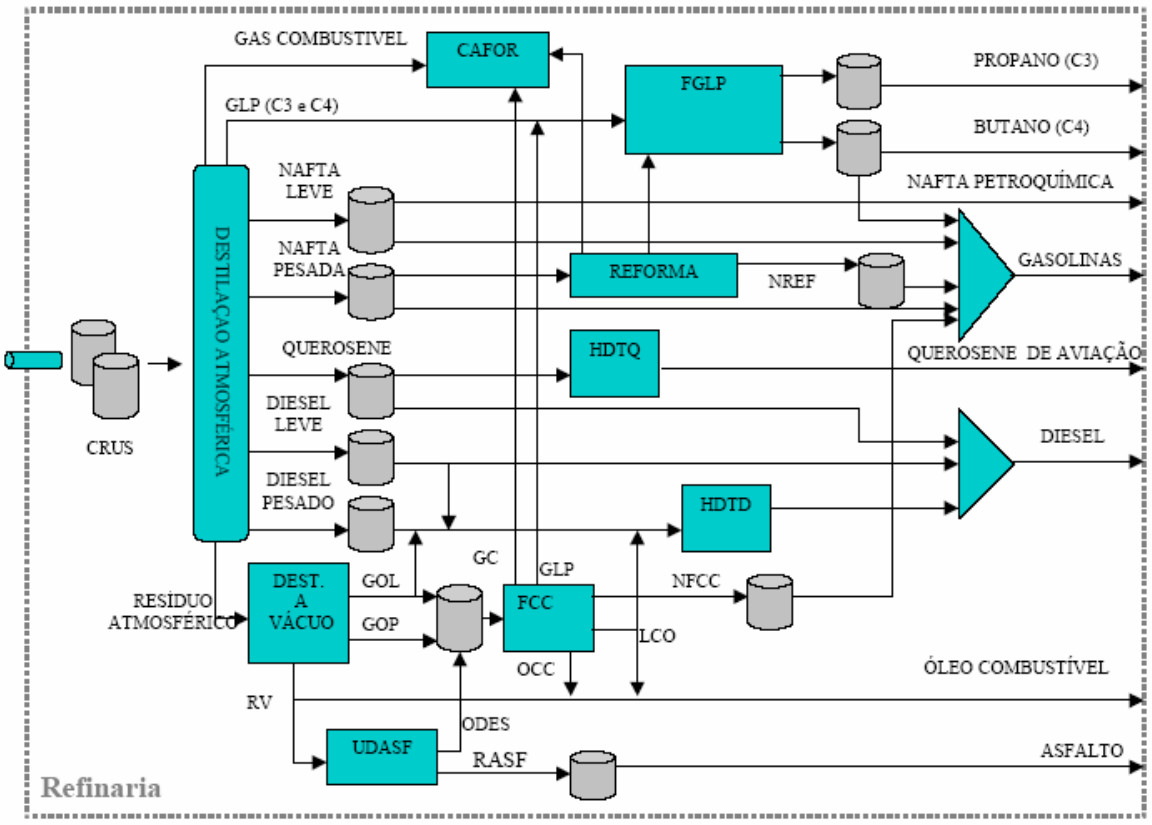

FIGURA 1.1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA REFINARIA
FONTE: Simão (2004)

O primeiro resíduo produzido na refinaria provém da destilação atmosférica, chamado de RAT (Resíduo Atmosférico). Essa fração é levada para uma segunda coluna de destilação, agora à vácuo, de onde sai o Gasóleo Leve (GOL) e o Gasóleo Pesado (GOP). Parte do GOL vai com o diesel pesado a uma estação de hidrotratamento de diesel (HDTD), e a outra parte vai para uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). O GOP, por sua vez, é totalmente enviado à unidade de FCC. No craqueamento catalítico, a carga entra em contato com um catalisador em uma temperatura elevada, resultando na ruptura das cadeias moleculares grandes em cadeias menores. O resíduo da destilação a vácuo (RV) é usualmente levado para uma unidade de desasfaltação que utiliza como solvente de extração o propano ou o n-butano para a produção de óleos desasfaltados (ODES), principal matéria prima para o fábrico de lubrificantes.

Neste contexto, o estudo do comportamento de fases de sistemas contendo as frações pesadas do óleo cru é de grande importância para os processos de refino, de transporte, de armazenamento e de separação destas frações.

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa mais ampla que visa o estudo e a compreensão do comportamento de fases a alta pressão de sistemas contendo frações pesadas do petróleo. Especificamente este trabalho objetiva levantar dados de equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas envolvendo GOP, RAT e Marlim em propano e n-butano, utilizando o método estático-sintético. A influência da adição de metanol sobre a pressão de transição também é investigada.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do comportamento de fases a alta pressão incluindo os diagramas de fases e as técnicas experimentais existentes.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados neste trabalho dando enfoque especial à particularidades dos sistemas investigados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para cada sistema investigado com ou sem a presença de metanol. Uma discussão dos tipos de diagramas encontrados também é apresentada neste capítulo.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura a respeito do comportamento de fases a alta pressão de sistemas contendo óleos pesados é escassa e muitas vezes especialmente voltada para investigação teórica e experimental das condições de precipitação de asfaltenos ou caracterização destas frações através da cromatografia. Oliveira (2004) apresentou dados de fracionamento do GOP e do RAT utilizando a cromatografia líquida preparativa com alumina neutra. Quatro frações foram obtidas conforme apresentadas na tabela 2.1.

TABELA 2.1 - FRACIONAMENTO PARA O GOP E RAT

Fração	Fracionamento GOP	Fracionamento RAT
	Rendimento %	Rendimento %
Compostos Saturados	35 ± 4,9	32 ± 0,82
Compostos Aromáticos	26 ± 0,15	46 ± 1,8
Compostos Sulfurados e Nitrogenados	4,2 ± 0,52	12 ± 2,8
Compostos Polares	7,4 ± 0,12	4,5 ± 0,25

FONTE: Oliveira (2004)

Através destes dados observamos a grande quantidade de aromáticos encontrada no RAT em comparação com o GOP. Aromáticos com dois ou mais anéis fazem parte das frações mais pesadas do petróleo, o que justifica essa proporção.

Radosz *et al.* (1987) reportaram dados experimentais e de cálculos de equilíbrio de fases de sistemas contendo propano e misturas de derivados do petróleo com peso molecular médio entre 300 e 350, em temperaturas próximas de 400K e pressões de até 55 bar. Os autores investigaram dois sistemas: um rico em hidrocarbonetos saturados e outro rico em compostos aromáticos. Os dados obtidos foram correlacionados com uma equação de estado baseada na teoria da cadeia rígida perturbada. Os resultados obtidos mostram que a equação de estado

empregada correlaciona bem os dados experimentais quando uma correção empírica relacionada à interação propano-óleo foi introduzida.

Liu *et al.* (1999) mediram dados de equilíbrio de fases em sistemas contendo óleos crus e CO_2 com temperaturas variando de 45ºC a 75ºC numa faixa de pressão de 0-16Mpa. Os resultados obtidos mostram que a solubilidade do CO_2 no óleo cru aumenta com a pressão e decresce com a temperatura como ilustrado na Figura 2.1.

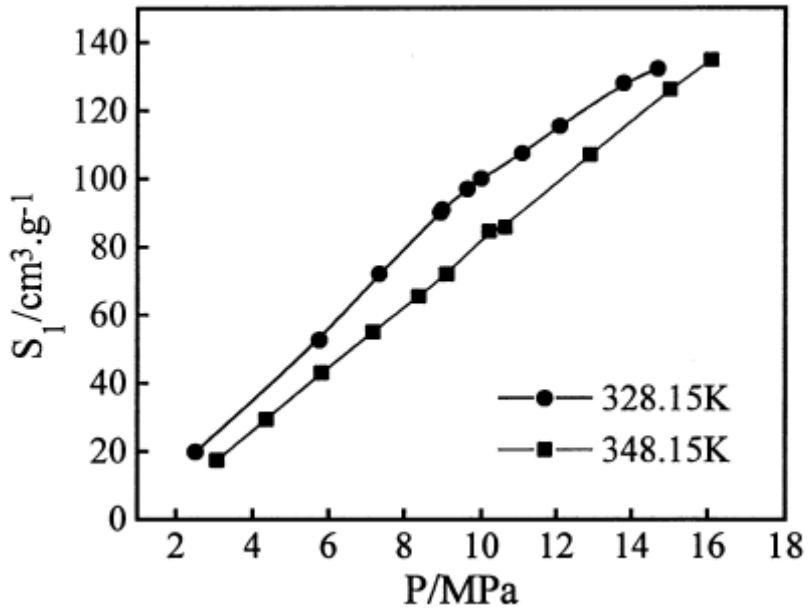

FIGURA 2.1 - SOLUBILIDADE DO CO_2 EM FUNÇÃO DA PRESSÃO
FONTE:Liu *et al* (1999)

A falta de dados experimentais a alta pressão em sistemas contendo frações pesadas do petróleo tem levado a aplicação e desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de fases destas frações.

Hemptinne *et al.* (2006) usaram com sucesso o modelo CPA (Cubic Plus Association) combinado com a teoria de associação desenvolvida por Wertheim (1986) para cálculos de comportamento de fases em sistemas contendo petróleo.

Fazlali *et al.* (2001) usaram uma combinação da equação de estado de Peng-Robinson[2] e da equação de estado de Riazi e Mansoori para a predição da densidade e de equilíbrio de fases de misturas de envolvendo frações de petróleo.

Sun *et al.* (2007) combinaram a equação de estado SAFT-VR (Statistical Associating Fluid Variable Range) com a termodinâmica semi-contínua para modelar

[2] Ver Apêndice B.

vários sistemas contendo óleos crus. A equação SAFT-VR combinada à abordagem semi-contínua permitiu uma boa estimação dos pontos de bolha e de orvalho bem como a solubilidade de gases em óleos crus.

Chang *et al.* (1996) desenvolveram um novo método para estimar a massa específica de pseudo-componentes que são necessários para a caracterização dos óleos crus. Esse método faz uso de dados disponíveis dos componentes pesados dos óleos crus, como peso molecular médio e massa específica de frações com mais de sete carbonos. Para efeitos de validação do novo método, os autores implementaram um procedimento para a predição de equilíbrio de fases de sistemas com óleo cru e dióxido de carbono sem usar técnicas de ajuste. A predição do equilíbrio de fases, baseado na massa específica estimada pelo novo método, apresentou resultados satisfatórios quando comparados a métodos existentes de outros autores.

Li *et al.* (2004) mostraram que o uso de CO_2 pode melhorar a fluidez de misturas de óleos leves.

Kokal *et al.*(1993) estudaram o equilíbrio de fases de óleos crus utilizando a termodinâmica contínua e a equação de estado Peng-Robison. Os pseudo-componentes foram gerados através do método numérico da quadratura Gaussiana.

Mendes *et al.* (2005) apresentaram uma nova proposta de desasfaltação do petróleo. Esta envolve a extração de frações residuais da destilação a vácuo utilizando como solvente o propano no estado supercrítico. Neste processo foi utilizado óleo desasfaltado (ODES) (45%), resíduo asfáltico (RASF) (55%) e uma proporção de solvente/soluto de 1/6. Uma avaliação econômica foi realizada comparando os custos das duas tecnologias. Para o processo supercrítico, foram calculados os custos de produção e os custos dos novos equipamentos. Para a tecnologia convencional foram considerados apenas os custos de produção porque as refinarias já possuem os equipamentos instalados. O tempo de retorno da nova tecnologia foi de apenas 2,67 anos e os custos anuais do processo supercrítico foram mais baixos em comparação com os convencionais no oitavo ano, em uma vida útil de 15 anos.

Em adição ao estudo do comportamento de fase a alta pressão envolvendo óleos pesados, um assunto que ainda desafia muitos pesquisadores é a precipitação de asfaltenos. Estes representam a fração do óleo cru insolúveis em n-pentano e n-heptano, e solúvel em benzeno e tolueno. A estrutura química assim como as

propriedades físico-químicas dos asfaltenos ainda não são bem estabelecidas. Os asfaltenos encontram-se em grande quantidade nos resíduos do processo de refino.

Existem vários trabalhos e teorias a respeito da deposição dos asfaltenos, aqui serão citadas resumidamente três teorias de grande relevância a respeito desse fenômeno. A teoria de soluções poliméricas e modelos coloidais (Kawanaka, Leontaris e Mansoori, 1989) considera os asfaltenos como partículas sólidas em suspensão coloidal no óleo cru e estabilizados pelas resinas. Nesta teoria a deposição de asfaltenos é irreversível. Por outro lado, o modelo termodinâmico de miscelização proposta por Victorov e Firoozabadi (1996) assume que as micelas de asfaltenos e resinas são sempre solúveis no óleo cru. Neste formalismo a precipitação de asfaltenos é atribuída ao fato da concentração dos monômeros de asfaltenos ser maior que a solubilidade dos mesmos no óleo sem que haja formação de micelas. No entanto, apesar destes modelos descreverem bem a estabilização das resinas pelos asfaltenos assim como o próprio mecanismo de deposição destes, o seu uso apresenta sérias limitações, pois não leva em consideração a influência da densidade e da composição do óleo. Nesse modelo a precipitação é considerada reversível e não descreve o efeito da composição do óleo sobre o fenômeno de precipitação do asfalteno. Prausnitz e Firoozabadi (1998) propuseram um modelo baseado no formalismo do comportamento de fases dos asfaltenos em óleo cru. Neste modelo, a precipitação dos asfaltenos é considerada como um processo de equilíbrio líquido-líquido e o óleo cru é representado de um lado por pseudo-componentes puros de resinas e de asfaltenos e de outro lado por um meio contínuo.

Uma bibliografia mais completa sobre asfaltenos e resinas e suas interações pode ser encontrada nos trabalhos de Speight (2004a,b).

2.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os métodos experimentais empregados para medir o equilíbrio de fases em altas pressões podem ser classificados, genericamente, de duas formas: a maneira pela qual as fases são analisadas (Fornari *et al.*, 1990) ou quanto ao deslocamento de uma fase em relação à outra. Uma descrição detalhada de cada método assim

como suas vantagens e desvantagens podem ser encontradas em Vieira de Melo (1998) e Dariva (2000). São basicamente divididos em três categorias.

- Os Métodos dinâmicos podendo ser extrativos ou contínuos;
- Os Métodos estáticos que podem ser sintéticos ou analíticos;
- Os Métodos com recirculação que são uma combinação dos métodos anteriores.

Os métodos dinâmicos caracterizam-se por ter, pelo menos, uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado, podendo as composições das fases coexistentes serem determinadas indiretamente (sintético) ou ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico). O método com recirculação pode ser considerado ao mesmo tempo como dinâmico (já que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra), ou como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio. Historicamente, o método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático (Nagahama, 1996), porém, devido às suas semelhanças com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem classificá-lo como tal. O método com recirculação é a técnica experimental mais empregada para investigar o comportamento de fase de frações petróleo a alta pressão.

Usando esta técnicas Zhao *et al.* (2006) estudaram o comportamento de fases de diversos óleos pesados e sistemas com hidrocarbonetos leves. Os óleos pesados incluem o resíduo do petróleo, óleos decantados de FCC, e sua mistura. Os hidrocarbonetos leves são propano, isobutano, e pentano. Eles determinaram as condições de coexistência das fases LLV, LL, e o LV e as influências da temperatura, pressão, e as relações solvente/óleo foram determinadas usando a técnica de amostragem inteira da fase.

Usando o método com recirculação Radosz *et al.* (1987) investigaram o comportamento de fases de frações de óleo cru em propano supercrítico.

2.2 DIAGRAMAS DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Os sistemas investigados neste trabalho foram considerados binários, sendo considerado o soluto um pseudocomponente. Devido a isto serão mostradas as classificações de diagramas de fases binários dada por van Konynenburg e Scott (1980).

A classificação dos diagramas de fases a altas pressões está baseada na relação das linhas críticas e na ausência ou presença de equilíbrio de três fases. Uma linha crítica é gerada da união de infinitos pontos críticos, onde o ponto crítico de um fluido fica definido por meio de coordenadas P-V-T-x (pressão - volume - temperatura - concentração), em que as propriedades das duas fases (líquido + vapor; líquido + líquido) ficam indistinguíveis. Todas as propriedades físicas, como densidade, índice de refração, etc., ficam idênticas para as duas fases. Para um componente puro, isto acontece em uma determinada pressão e temperatura. Para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, perfazendo a linha crítica. Por exemplo, na Figura 2.2 se observa a linha crítica característica em função da pressão, temperatura e a composição apresentada pelos sistemas binários com comportamento de fases de um fluido do Tipo I. Os pontos críticos dos componentes puros estão representados por C_1 e C_2. Este diagrama pode ser construído se as curvas isotérmicas P-x são conhecidas. A Figura 2.3a apresenta a curva característica líquido + vapor a uma temperatura menor que a temperatura crítica do componente 1 (Tc_1) sendo que no eixo das concentrações para x = 0,00 e x = 1,00 correspondem às pressões de vapor dos componentes puro, 2 e 1, respectivamente. Já a Figura 2.3b apresenta uma curva líquido + vapor semelhante à anterior, mas somente com uma concentração (x = 1,00) correspondente à pressão de vapor de um dos componentes e no outro extremo observa-se (para $x \neq 0,00$) a união da curva líquida com a curva do vapor formando o ponto crítico.

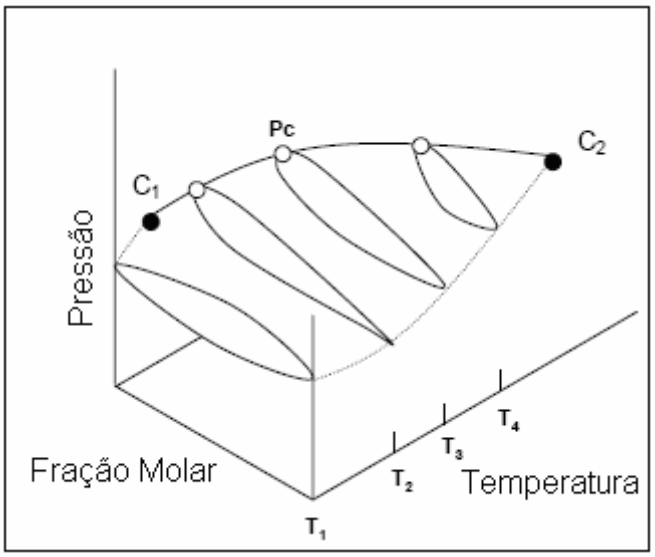

FIGURA 2.2 - PROJEÇÃO P-T-X PARA UM FLUIDO COM COMPORTAMENTO DE FASES TIPO I
FONTE: Arce-Castillo (2005)

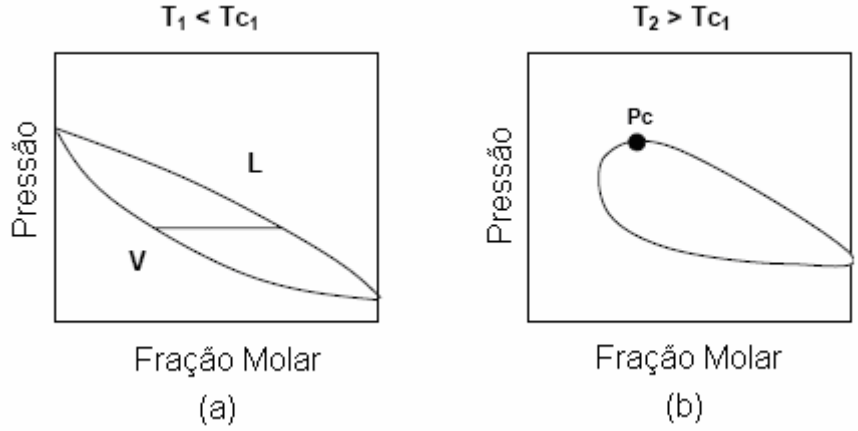

FIGURA 2.3 - PROJEÇÃO P-X A DETERMINADAS TEMPERATURAS PARA UM FLUIDO TIPO I
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.1 Tipo I

Este comportamento é caracterizado por uma única linha crítica que conecta em forma contínua os pontos críticos dos componentes puros C_1 e C_2 (Figura 2.4). O Tipo I acontece geralmente em sistemas que são quimicamente semelhantes e/ou não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos podem ser: metano + etano, CO_2 + n-butano, benzeno + tolueno (Prausnitz et al., 2000). O Tipo I pode ser classificado de acordo com a forma da linha crítica que conecta os pontos críticos dos componentes puros (Rowlinson e Swinton, 1982). A Figura 2.5

apresenta os seis tipos de curvas críticas contínuas possíveis (linhas *a, b, c, d, e, f*) para a mistura binária Tipo I.

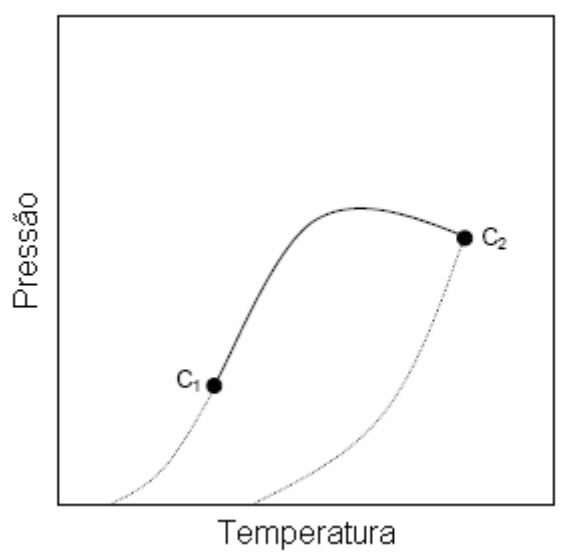

FIGURA 2.4 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO I
FONTE: Arce-Castillo (2005)

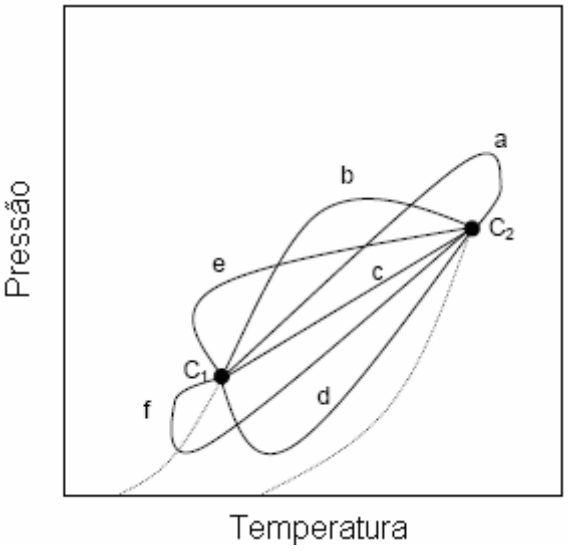

FIGURA 2.5 - PROJEÇÃO P-T DOS SUBTIPOS DOS SISTEMAS TIPO I
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.2 Tipo II

As misturas binárias com comportamento de fases Tipo II estão caracterizadas pela presença da imiscibilidade líquido + líquido (LL) a temperaturas

menores que a temperatura crítica do componente mais volátil; então existe uma linha crítica adicional. A primeira, idêntica à do Tipo I, conecta C_1 e C_2. A segunda linha crítica de baixa temperatura conecta uma linha de ELLV com um ponto superior crítico final UCEP (*Upper Critical End Point*). Neste ponto, as duas fases líquidas ficam indistinguíveis. Do UCEP, a segunda linha crítica avança ao intervalo de altas pressões (Figura 2.6). Para a linha crítica de ELL que surge do UCEP, existem três possibilidades (linhas *a, b* e *c* na Figura 2.7).

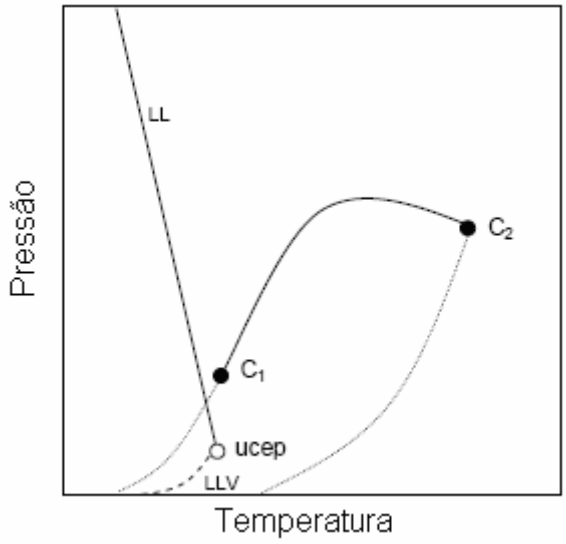

FIGURA 2.6 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO II
FONTE: Arce-Castillo (2005)

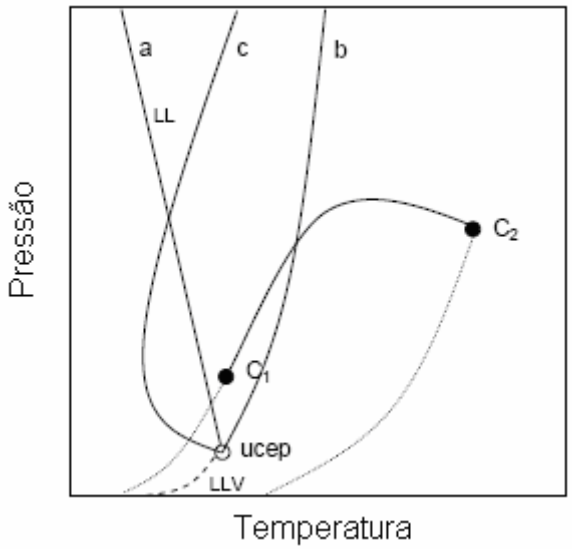

FIGURA 2.7 - PROJEÇÃO P-T DAS TRÊS POSSÍVEIS CURVATURAS DA LINHA CRÍTICA DE EQUILÍBRIO LL PARA O SISTEMA TIPO II
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.3 Tipo III

É caracterizado por duas linhas críticas não conectadas. A primeira emerge de C_1 até o UCEP de ELLV. A segunda emerge de C_2 e avança para a região de altas pressões (Figura 2.8). Este comportamento pode acontecer em misturas que apresentam grande imiscibilidade, como o sistema água + n-alcano. Existem quatro subtipos possíveis para o Tipo III (linhas *a, b, c, d*), como mostra a projeção P-T (Figura 2.9).

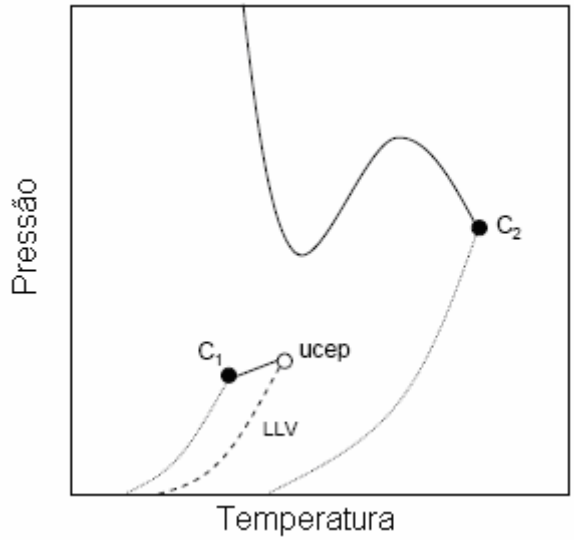

FIGURA 2.8 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO III
FONTE: Arce-Castillo (2005)

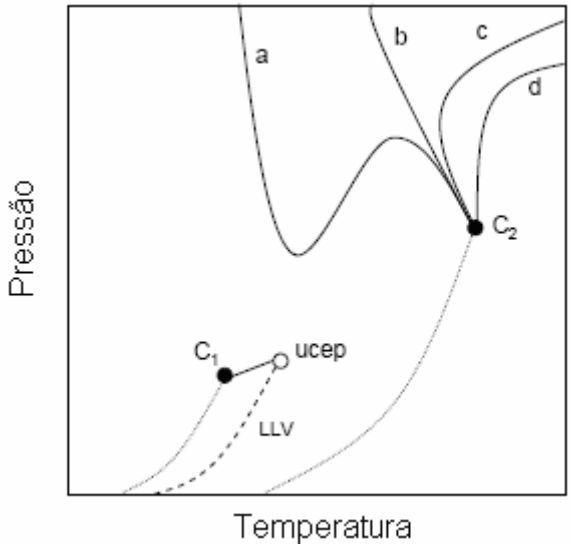

FIGURA 2.9 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO III APRESENTANDO AS QUATRO POSSIBILIDADES PARA A LINHA CRÍTICA
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.4 Tipo IV

O comportamento de fases do Tipo IV (Figura 2.10) se caracteriza por apresentar uma região LLV, localizada muito perto do ponto crítico do componente mais volátil. A Figura 2.11a apresenta uma forma característica de um sistema no limite de uma imiscibilidade líquida (ou seja, uma fase líquida simples da curva LV no limite de se dividir em duas fases líquidas para formar uma mistura de três fases, LLV). A linha de amarração mostrada nesta figura é precisamente a inflexão horizontal ou o ponto de bolha da curva LV. Na Figura 2.11b a uma temperatura T_3, a linha de amarração é uma linha de três fases, LLV, a uma pressão determinada. Quando a pressão aumenta, aparecem dois pontos críticos, um correspondente ao ELV e o outro ao ELL. Na Figura 2.11c termina a região LLV no ponto de inflexão à temperatura T_4 na linha de amarração horizontal. O extremo esquerdo desta linha é o ponto final da linha crítica do componente mais volátil. Na Figura 2.10, à temperatura T_5, apenas existe uma curva LV semelhante à que foi apresentada na Figura 2.3b.

O diagrama de fases do Tipo IV também é caracterizado pela existência de três linhas críticas (Figura 2.12). A primeira emerge do UCEP de um ELLV e avança para o intervalo de altas pressões, em forma semelhante ao Tipo II. Uma segunda linha crítica emerge em C_2 e conecta o ponto inferior crítico final (*Lower Critical End Point*, LCEP) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica emerge de C_1 até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade (Figura 2.12) que conecta as linhas críticas emergentes de C_1 e C_2. O comportamento Tipo IV acontece nos sistemas metano + 1-hexeno (Brunner, 1994) e n-tridecano + CO_2.

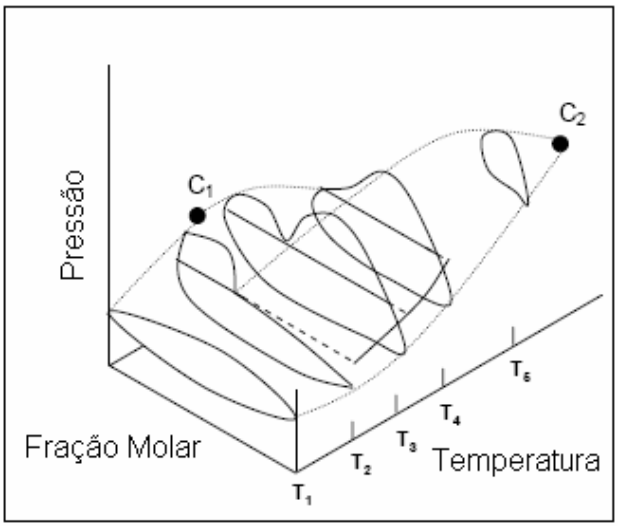

FIGURA 2.10 - PROJEÇÃO P-T-X PARA UM FLUIDO COM COMPORTAMENTO DE FASES TIPO IV
FONTE: Arce-Castillo (2005)

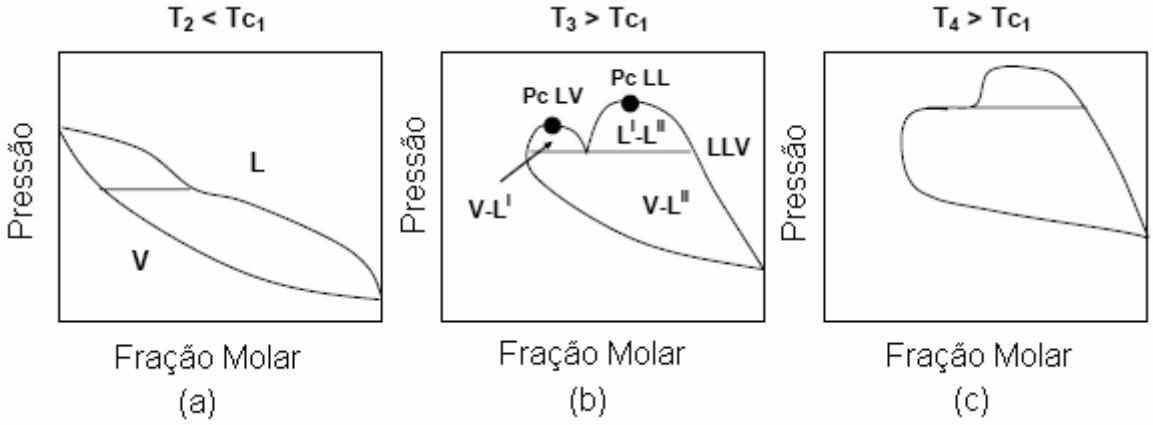

FIGURA 2.11 - PROJEÇÃO P-X A DETERMINADAS TEMPERATURAS PARA UM FLUIDO TIPO IV
FONTE: Arce-Castillo (2005)

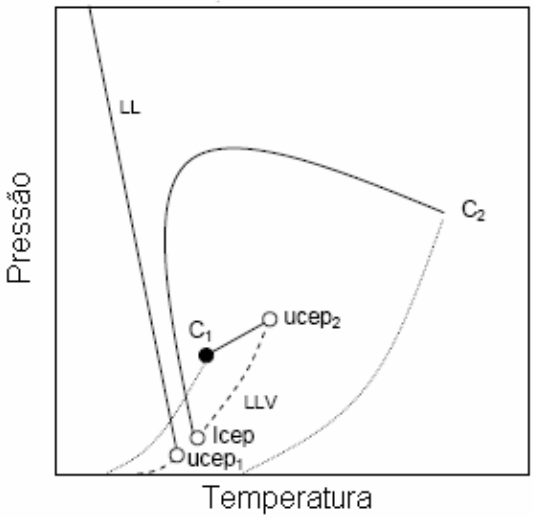

FIGURA 2.12 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO IV
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.5 Tipo V

Este tipo é caracterizado por duas linhas críticas que formam um triângulo de imiscibilidade como no Tipo IV, mas sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de baixa temperatura (Figura 2.13), como aparece no Tipo II. Sistemas típicos que apresentam este comportamento são: etano + 1-propanol (Rowlinson e Swinton, 1982), etano + etanol, metano + n-hexano e metano + i-octano (Brunner, 1994).

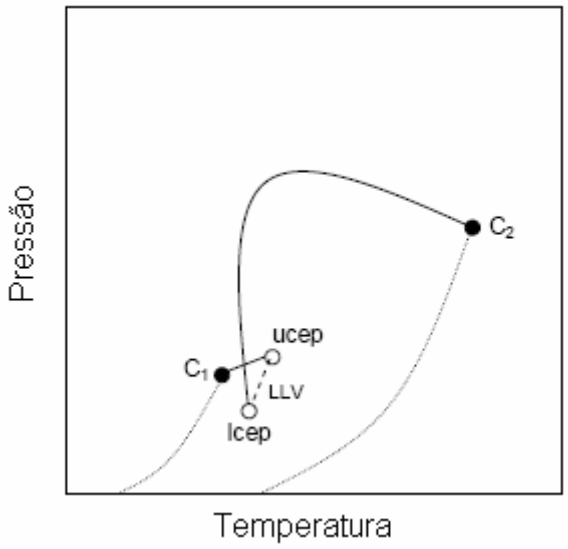

FIGURA 2.13 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO V
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.6 Tipo VI

É caracterizado por duas linhas críticas (Figura 2.14). A primeira conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava. A segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros como no Tipo I. Particularmente interessante nesta topologia é a região de equilíbrio definida pela parábola côncava que dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde são apreciados sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução. O comportamento Tipo VI é achado em misturas com forte interação molecular (ponte de hidrogênio). Um exemplo típico deste comportamento é o sistema água + 2-butoxietanol (Schneider, 1970).

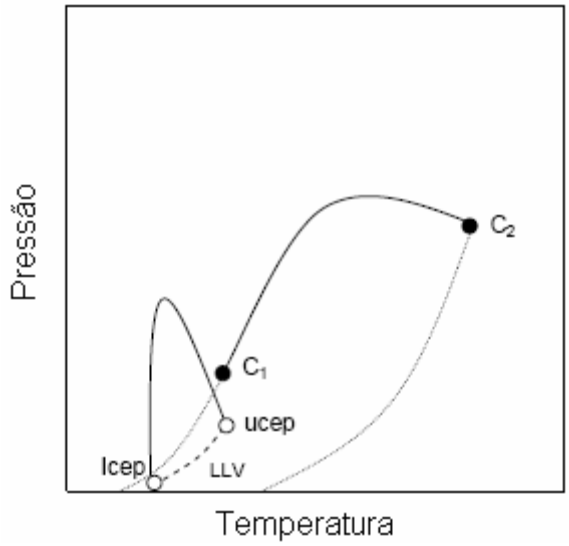

FIGURA 2.14 - PROJEÇÃO P-T DO SISTEMA TIPO VI
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.7 Tipo VII

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira corresponde a uma parábola côncava que conecta o LCEP e o UCEP de uma linha LLV na mesma forma que no sistema Tipo VI. A segunda e terceira linhas dão origem a um triângulo de imiscibilidade equivalente ao observado no Tipo V (Figura 2.15). O comportamento de fases do Tipo VII não está confirmado experimentalmente.

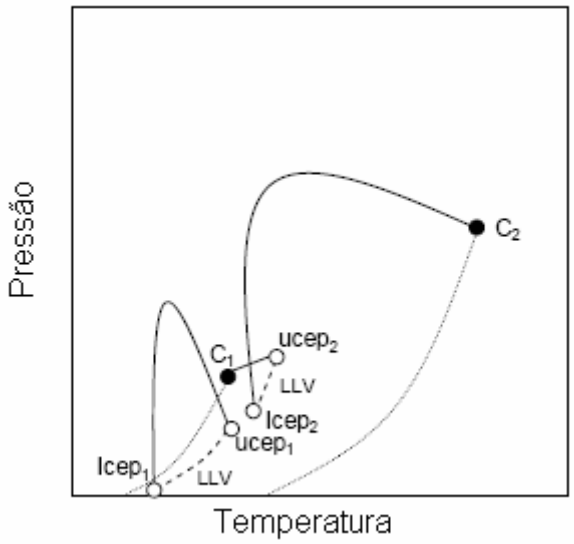

FIGURA 2.15 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO VII
FONTE: Arce-Castillo (2005)

2.2.8 Tipo VIII

É caracterizado por três linhas críticas. A primeira emerge no LCEP de um ELLV, e então avança ao intervalo de altas pressões. A segunda linha emerge em C_1 e conecta o UCEP da linha LLV anterior. Finalmente, a terceira linha emerge em C_2 e avança ao intervalo de altas pressões, na mesma forma que no Tipo III (Figura 2.16). A localização do Tipo VIII no diagrama global de fases ainda não está exatamente determinada. Van Pelt e colaboradores (van Pelt et al., 1991) reportaram que o sistema binário CF_4 + NH_3 apresentou um comportamento de fases do Tipo VIII.

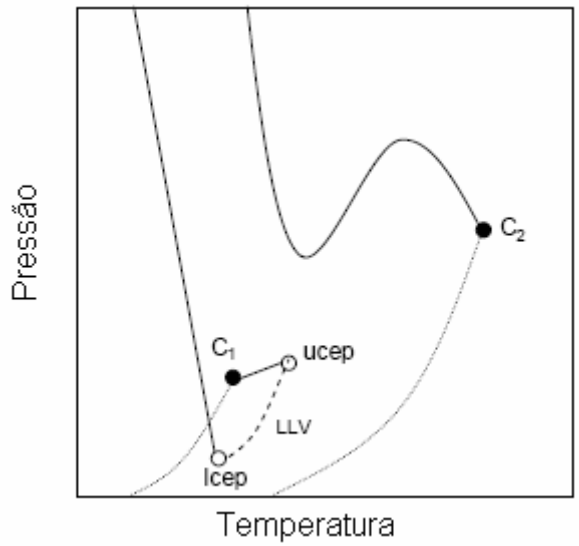

FIGURA 2.16 - PROJEÇÃO P-T DOS SISTEMAS TIPO VIII
FONTE: Arce-Castillo (2005)

Nas figuras anteriores, foram apresentadas apenas as classificações principais. Existem outras subclassificações, de acordo com a existência de azeótropos ou poliazeótropos, ou comportamentos geométricos singulares das linhas críticas.

2.2.9 Sistemas Polímero + Solvente Super Crítico (SC).

Embora existam incontáveis possíveis misturas binárias polímero + Solvente SC, existem apenas dois tipos de diagramas de fases que descrevem as características do comportamento de fases destas misturas. É interessante mostrar estes tipos de diagramas de fases devido ao fato de poder classificar o petróleo como um polímero, ou melhor, uma mistura de polímeros. A Figura 2.17a apresenta um diagrama P-T do Tipo IV do comportamento de fases de sistemas binários para moléculas pequenas. Nesta figura, a linha contínua, com inclinação negativa, é a curva da máxima temperatura crítica de solução (upper critical solution temperature, UCST) a qual descreve a dependência da pressão de uma transição entre o líquido + líquido e a fase fluida (líquido) enquanto a temperatura (à pressão constante) é incrementada. A localização da curva LCST é geralmente controlada pela diferença de volume livre entre cada componente na solução. Quando a temperatura aumenta, um dos componentes apresenta uma expansão relativa do volume, maior que do outro componente (diferença de volume livre, (Patterson, 1982)) conduzindo a uma maior entropia negativa de mistura a qual eventualmente induz à solução, provocando a separação de fases.

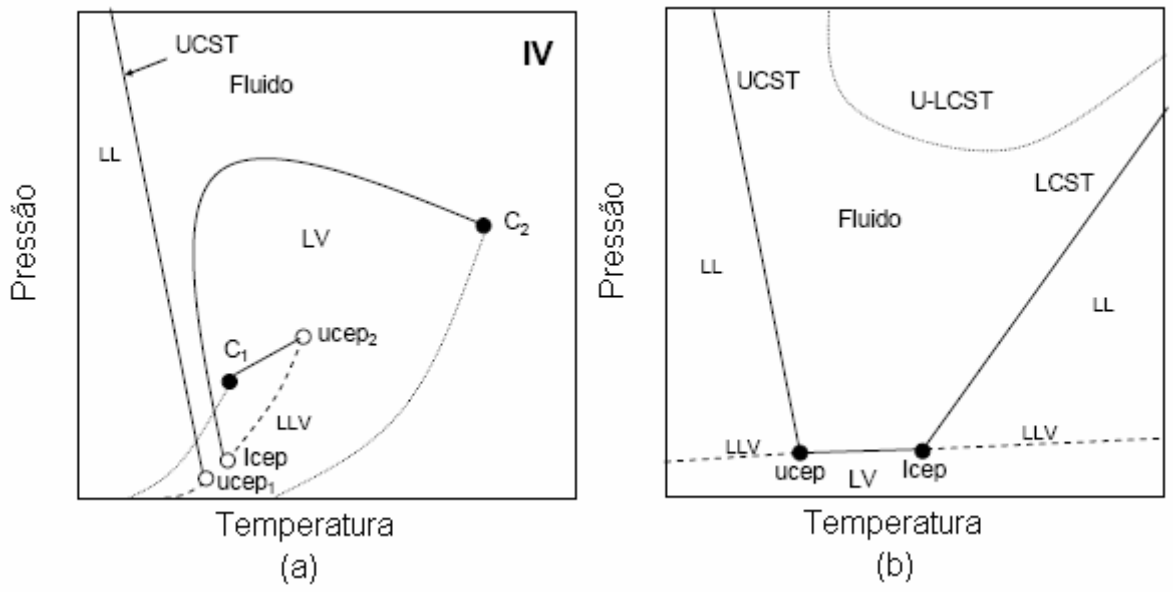

FIGURA 2.17 - PROJEÇÃO P-T NO COMPORTAMENTO DE FASES DE UM FLUIDO TIPO IV PARA MISTURAS BINÁRIAS (A) SOLUTO + SOLVENTE E (B) POLÍMERO + SOLVENTE SC
FONTE: Arce-Castillo (2005)

O comportamento de fases apresentado na Figura 2.17a é típico para misturas de moléculas pequenas na qual há uma significativa diferença de tamanho entre as moléculas das duas espécies; por exemplo, metano + n-hexano; ou as funções de potencial intermolecular das duas espécies diferem consideravelmente, tal como o sistema etano + etanol (Rowlinson e Swinton, 1982). O comportamento de fases Tipo IV para pequenas moléculas é extrapolado para uma mistura polímero + solvente SC na Figura 2.17b. É possível deduzir que a fase simples do fluido se pode separar em duas fases a pressão constante, diminuindo a temperatura e cruzando a curva UCST ou aumentando a temperatura e cruzando a curva LCST. Em altas temperaturas, a curva LCST não atinge um ponto final, já que os polímeros não têm pontos críticos. Também as linhas LLV para a mistura polímero + solvente essencialmente sobrepõem-se sobre a curva de pressão de vapor do solvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi empregado o método estático sintético para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo óleos pesados em propano e n-butano. Nessa técnica, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de retirada das respectivas amostras. Inicialmente, quantidades precisas de substâncias puras são introduzidas na célula, de tal forma que a composição global da mistura, no início do experimento, seja conhecida. As condições de pressão e temperatura são então ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato montado e utilizado para obtenção dos dados experimentais reportados neste trabalho.

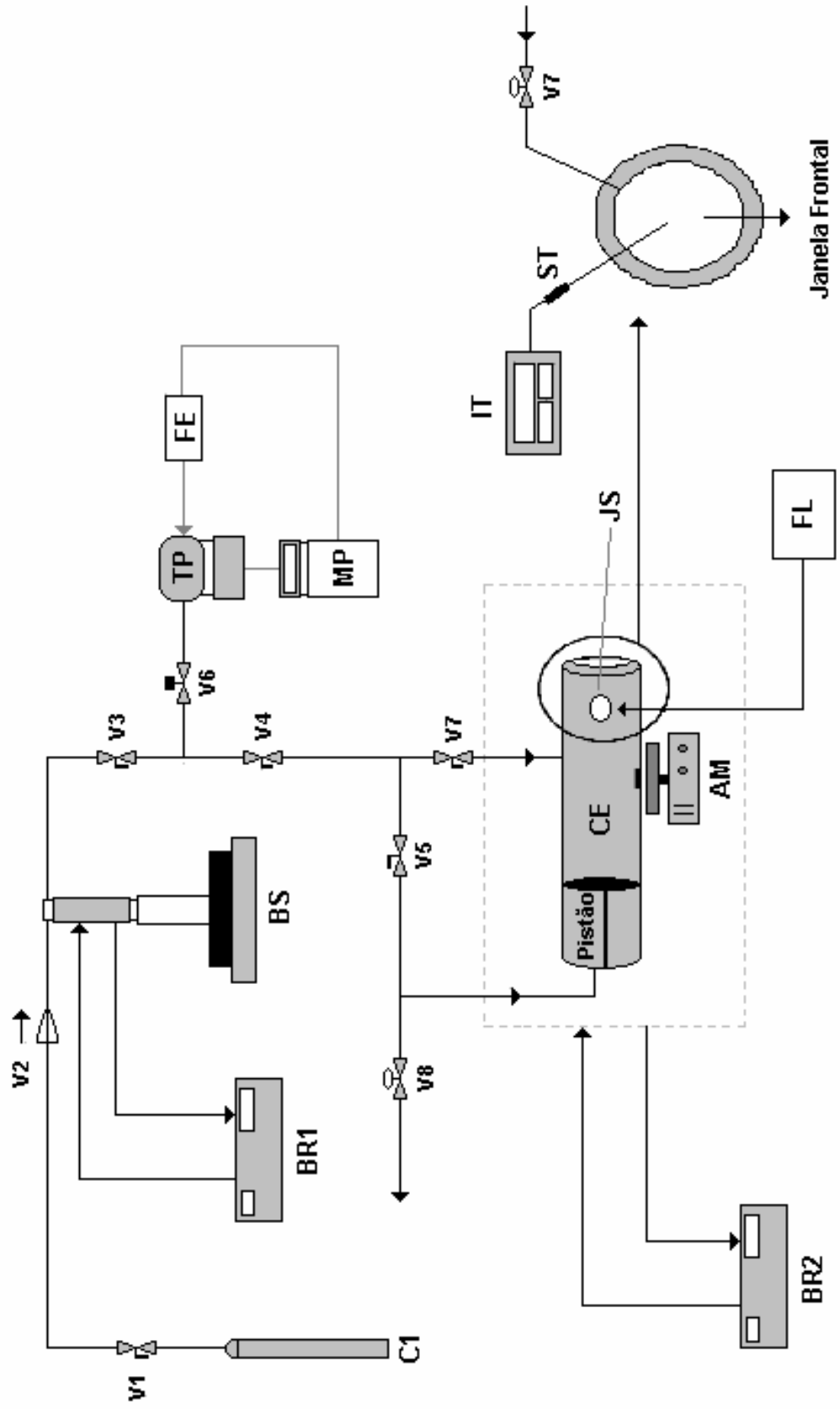

FIGURA 3.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO
FONTE: Ndyaie (2004)

C1) Cilindro de Solvente. Serve para armazenamento do solvente empregado nos experimentos.

V1) Válvula de Esfera (Marca HOKE, Modelo 7155F2Y). Quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba de seringa.

BR1) Banho de Recirculação 1 (Banho Ultratermostático, marca Nova Ética, modelo 521-5D). Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba de seringa constante.

BS) Bomba Seringa (ISCO 260D). Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. Neste trabalho, foi utilizada uma bomba de seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE) Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A mesma possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar (ST) e outra com a válvula de alimentação (V7); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V5).

Pistão) O pistão possui dois anéis de BUNA N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra). A Figura 3.3 mostra as fotografias do pistão utilizado nos experimentos. A foto contém o pistão montado e os diversos componentes que formam o pistão.

JS e Janela Frontal) A célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma **Janela Frontal** (d = 25,4 mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (**JS**) (d = 15,87 mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz. Fotografias detalhadas da célula de equilíbrio e de

seus componentes são apresentadas nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 e a Figura 3.5 mostra o esquema de montagem dos dispositivos da célula.

FIGURA 3.2 - FOTOGRAFIA DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO CONECTADA A CAMISA DE AQUECIMENTO
FONTE: O Autor (2008)

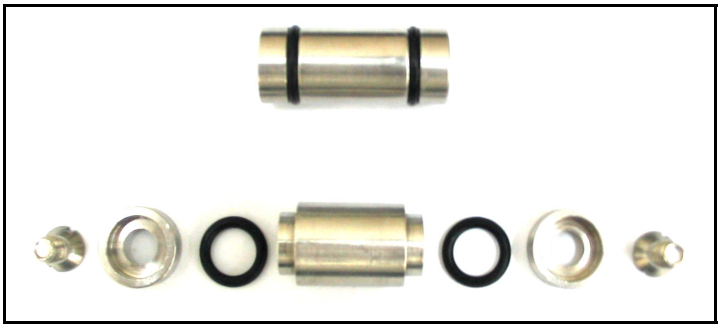

FIGURA 3.3 – FOTOGRAFIA DO PISTÃO UTILIZADO NA CÉLULA DE EQUILÍBRIO
FONTE: Ndiaye (2004)

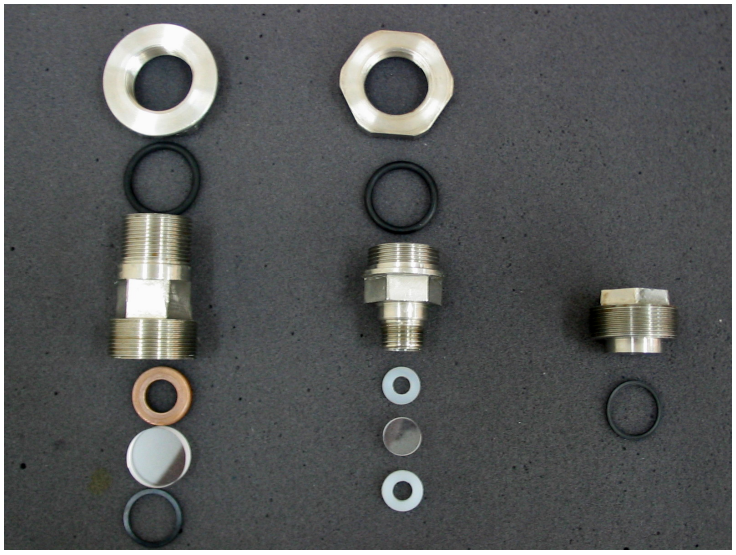

FIGURA 3.4 - DETALHE DAS CONEXÕES DE FECHAMENTO DA CÉLULA COM RESPECTIVOS ANÉIS DE VEDAÇÃO E JANELAS DE SAFIRA
FONTE: Ndiaye (2004)

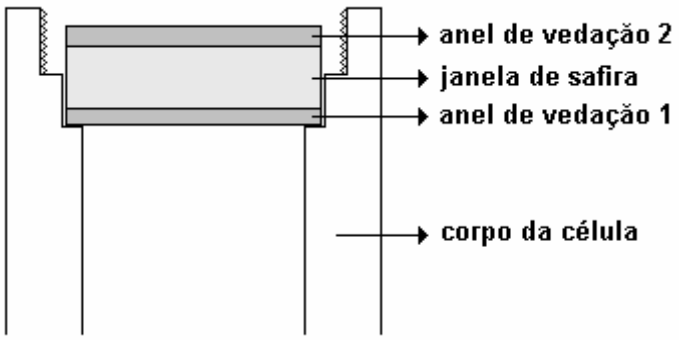

FIGURA 3.5 - POSICIONAMENTO DOS COMPONENTES DOS VISORES DA CÉLULA
FONTE: Ndyaie (2004)

A vedação feita pelos anéis da Figura 3.4 são uma combinação de anéis de cobre e anéis de borracha, teflon ou nylon. Para temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) é mais indicado o uso de anéis de teflon e/ou borracha; para temperaturas elevadas (superiores a 70ºC) os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, foram usados anéis de nylon que são um pouco mais resistentes. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para o lateral. Neste trabalho, para a janela frontal, foi utilizado um anel de nylon na posição do anel de vedação 1 e um anel de cobre na posição do anel de vedação 2. Para a janela lateral, foram utilizados dois anéis de nylon.

V2) Válvula de Via Única (check-valve, marca HOKE, modelo 6133F2Y). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba, após a válvula V1, com o intuito de evitar que pressões elevadas fossem aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento.

V3, V4 e V5) Válvulas de Esferas (Marca SWAGELOK, Modelo SS-H83PF2). A função das válvulas de esfera é interromper e permitir o fluxo em uma determinada linha. As válvulas empregadas na unidade são do tipo esfera, com pressão de trabalho de até 690 bar, à temperatura ambiente. A válvula V3 é utilizada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio, evitando desta forma perda de solvente. A válvula V4 é utilizada para

isolar o transdutor de pressão durante o processo de descarga do sistema impedindo a entrada de soluto na câmara do transdutor caso haja um procedimento de descarga inadequado. A válvula V5 tem como função impedir a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de alimentação do solvente para dentro da célula. Em posição aberta, esta válvula possibilita a pressurização ou a despressurização do sistema por estar conectada ao fundo da célula.

V6) Válvula de Alívio (Marca SWAGELOK, Modelo SS-4R3A). Válvula de segurança do sistema. Quando a pressão do sistema aumenta demasiadamente, esta válvula se abre automaticamente, evitando riscos de operação. Estas válvulas de alívio possuem uma faixa de abertura que pode ser regulada. Após a redução da pressão do sistema, a válvula fecha mecanicamente.

V7) Válvula de Alimentação (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula.

V8) Válvula de Descarga (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1). Usada para descarga do sistema e despressurização da célula.

BR2 e Linha Pontilhada) Sistema de Aquecimento da Célula. O sistema de aquecimento é composto por uma camisa de metal adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio. O controle de temperatura é realizado através de um banho termostático de recirculação (**BR2**) (Banho Ultratermostático, marca Nova Ética, modelo 521-5D) onde há circulação de óleo de cozinha do banho passando para a camisa e retornando ao banho. Uma vista da célula inserida na camisa foi apresentada na Figura 3.2.

A montagem da célula de equilíbrio começa pelo ajuste e aperto dos anéis do pistão. Esta etapa requer cuidados especiais, pois o aperto deve ser o bastante para não permitir a passagem de fluidos para dentro da célula (o que mudaria a composição global) e ao mesmo tempo não deve ser muito forte para evitar a ocorrência de queda de pressão entre os dois lados do pistão. Heuristicamente, o aperto ideal é aquele que permite o deslizamento do pistão com apenas a força do dedo indicador. Uma vez montada, a célula de equilíbrio, contendo o soluto e o agitador magnético, é conectada à linha de processo, conforme mostrado na Figura 3.1.

IT) Indicador de Temperatura (Marca DIGMEC, Modelo FHMD). É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo Y e um indicador de temperatura. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula.

TP) Transdutor de Pressão (Marca SMAR, Modelo LD 301). O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema. Foi usado um transdutor de pressão absoluto com faixa de operação de 0 – 250 bar para medida da pressão do sistema. De acordo com especificação do fabricante, a precisão do equipamento é de 0,125 % da faixa operacional, ou seja, 0,31 bar.

MP) Indicador de Pressão (Marca SMAR, Modelo HT2, Versão 5.08). Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do **TP,** indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V. Para tal, foi utilizada uma fonte de alimentação de energia (**FE**).

FE) Fonte de Alimentação de Energia. Utilizada para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o indicador de pressão.

AM) Agitador Magnético (Marca Velp Scientifica). O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, foi inserido dentro da célula um “peixinho” (barra de ferro coberto com uma camada de teflon) acionado pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento.

FL) Fonte de Luz. Foi utilizado um feixe de luz branca na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o interior da célula e facilitar a visualização das transições de fases.

Uma vista geral da unidade pode ser verificada na Figura 3.6, enquanto a Figura 3.7 apresenta detalhe da posição do termopar, da linha de alimentação do solvente e do agitador magnético.

FIGURA 3.6 - VISTA GERAL DA UNIDADE DE MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES
FONTE: O Autor (2008)

FIGURA 3.7 – VISTA FRONTAL DA CÉLULA MOSTRANDO O POSICIONAMENTO DO TERMOPAR E DA LINHA DE ALIMENTAÇÃO DO SOLVENTE
FONTE: Ndyaie (2004)

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O princípio do método estático sintético consiste em preparar uma mistura com uma composição global conhecida e observar seu comportamento à medida que se varia a pressão, mantendo-se a temperatura constante ou vice-versa. Desta forma, o problema de analisar misturas de fluidos fica reduzido ao problema de sintetizá-las. O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases, utilizando este tipo de aparato experimental, começa com o carregamento da câmara da bomba com o propano ou o n-butano, conforme o solvente escolhido.

Os experimentos devem ser iniciados com uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba, uma vez que o próprio solvente é também utilizado como fluido de pressurização. As pressões de vapor dos solventes empregados neste trabalho são relativamente baixas à temperatura ambiente (por exemplo, o n-butano a 25°C tem pressão de vapor em torno de 2,4 bar). Desta forma, a simples abertura do cilindro de solvente não é suficiente para deslocar uma quantidade razoável de solvente para dentro da câmara da bomba. Com o cilindro de solvente aberto por cerca de duas a três horas à temperatura de 5°C este problema é resolvido. Uma vez a bomba carregada, o esquema de montagem e conexão da célula pode ser iniciado. O experimento começa pela inserção de quantidades precisas de solutos na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida. Depois toda a linha é pressurizada e estabilizada em uma pressão de 50 bar e 278K. A estabilização do sistema (fluxo nulo da bomba) requer cerca de 20 minutos, e deve ser feita com cuidado, pois qualquer vestígio de fluxo pode levar a erros sistemáticos de composição global.

Uma vez o sistema estabilizado, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimenta-se o fluido por meio do manuseio vagaroso da válvula micrométrica V7 até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada. Uma vez que, na temperatura e pressão de trabalho, dados de densidade do propano e do n-butano não estão disponíveis na literatura, foram obtidos esses valores usando a equação proposta por Hankinson-Brobst-Thomson (HBT) e estendido para líquidos comprimidos por Thomson *et al.* (1982) e (Reid *et. al.,* 1987). A versão original da equação HBT, baseou-se nos trabalhos de Hankinson e Thomson (1979), Murrieta-Guevara e Rodriguez (1984) e também de Spencer e Danner (1972) e tem por objetivo estimar densidades de

líquidos saturados. A Tabela 3.1 mostra a densidade calculada dos solventes utilizados neste trabalho em função da temperatura e pressão de alimentação da célula.

TABELA 3.1 - DENSIDADE DOS SOLVENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO NAS CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA

Componente	Temperatura[K]	Pressão [atm]	Densidade [g/cm^3]
Propano	278,15	50,0	0,53172
n-Butano	278,15	50,0	0,60324

FONTE: O Autor (2008)

Antes de abrir a válvula que conecta o pistão e a linha (V5), a pressão da célula deve ser reduzida de forma a diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula de equilíbrio. Por meio do agitador magnético o sistema é continuamente agitado e a pressão interna da célula gradativamente aumentada até atingir a condição de sistema monofásico. O aquecimento do sistema é então iniciado utilizando o banho de circulação. Um esquema de medida típica é apresentado na Figura 3.8.

Seguindo como exemplo de aquisição de dados a Figura 3.8, o procedimento obedece a seguinte ordem: Após o sistema alcançar a temperatura desejada (que neste exemplo é 90ºC) a pressão é elevada até atingir a região monofásica (ver “Pressão inicial” na Figura 3.8) é então programada a bomba para que seja iniciada uma redução lenta da pressão até que o surgimento de uma segunda fase seja visualmente detectado (turvamento no caso do aparecimento de uma fase líquida; ver “Ponto de névoa” da Figura 3.8) após isso continua-se com a redução da pressão até surgir (ou não) outra fase detectada visualmente, agora o surgimento de bolhas (ver “Ponto de bolha” na Figura 3.8) caracteriza o aparecimento de uma fase vapor. A condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases. Esse procedimento é repetido no mínimo três vezes e o valor final é uma média aritmética desses dados, sendo o desvio padrão[3] utilizado como margem de erro (nas tabelas de dados está representado pela letra grega sigma “σ”). Na seqüência, a temperatura é levada a um outro valor e todo o processo de medição é

[3] Ver Apêndice C.

repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-T completa conforme a utilizada neste exemplo.

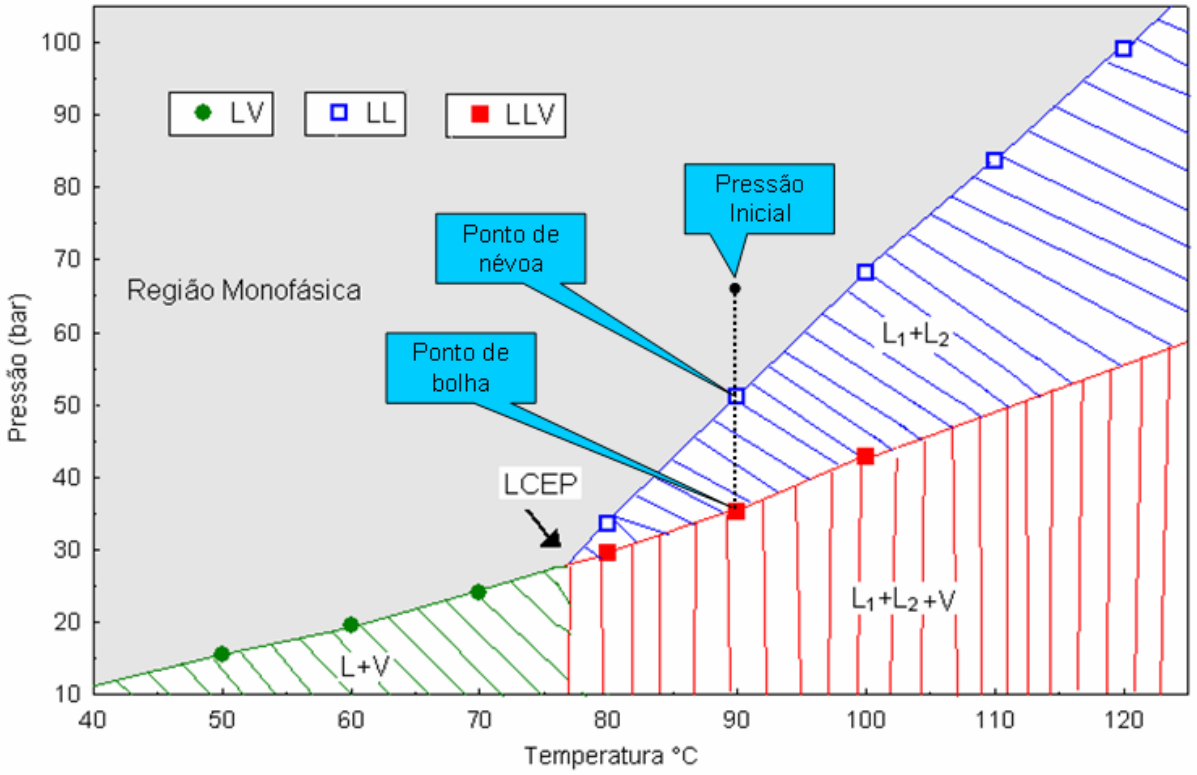

FIGURA 3.8 – EXEMPLO DE MEDIDA DE PONTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR.
FONTE: O Autor (2008)

Resultados típicos dos experimentos apresentados neste trabalho são curvas de ponto de bolha. É importante enfatizar que, para sistemas multifásicos, a uma determinada temperatura e pressão, sabe-se apenas que o sistema encontra-se em duas ou mais fases, porém sem conhecer a composição das mesmas, uma vez que não é possível fixar a composição de uma das fases antes de se verificar a transição.

Após a realização das medidas experimentais, a pressão é reduzida ao mínimo possível (pressão de vapor do solvente). As válvulas V3 e V4 são fechadas para evitar que o soluto entre na câmara do transdutor, na eventualidade de uma manobra inadequada. A válvula de descarga V8 (conectada a uma capela) é aberta para aliviar a célula. Uma vez resfriada a célula de equilíbrio até a temperatura ambiente, mantendo a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, a conexão do termopar é vagarosamente aberta para permitir o escape do solvente contido na

célula de equilíbrio. Em hipótese alguma, a válvula V7 deve ser aberta, pois pode ocasionar a entrada de soluto na linha de processo, entupindo a mesma ou ocasionando erros sistemáticos nos experimentos subseqüentes.

Algumas características dos solvente utilizados estão mostrados na tabela 3.2 abaixo.

TABELA 3.2 - CARACTERÍSTICAS DOS SOLVENTES

Solvente	Peso Molecular (g/mol)	Pressão Crítica (bar)	Temperatura Crítica (ºC)	Densidade Crítica (g/cm^3)	Pressão de Vapor a 25ºC por Wagner (bar)
Propano	44,09	42,49	96,67	0,22	9,54
n-Butano	58,12	37,97	152,03	0,23	2,44
Metanol	32,04	79.54	240ºC	0,27	0,12

FONTE: Reid *et. al* (1987)

O propano e o n-butano utilizados neste trabalho foram adquiridos junto a White Martins S.A. com grau de pureza de mínimo de 99,5%. O metanol através da Merck (Alemanha) com grau de pureza mínimo de 99,9%.

Os óleos utilizados provêm do CENPES através do Edital CTPETRO/CNPq 17/2004 e são oriundos da Bacia de Campos - RJ.

3.3 COMENTÁRIOS

As frações de petróleo empregadas neste trabalho apresentam uma viscosidade relativamente alta e por este motivo, cuidados especiais são necessários na pesagem da quantidade previamente estabelecida. Para minimizar erros sistemáticos de composição global uma amostra de óleo é previamente colocada num banho por cerca de 20 minutos, reduzindo desta forma a viscosidade. Em seguida uma seringa é utilizada para retirar e pesar a quantidade requerida. Das três frações investigadas a maior dificuldade de acertar o peso exato foi encontrada ao se trabalhar com o RAT. Apesar dessa dificuldade é importante salientar que a quantidade de solvente utilizada é calculada com base na quantidade de soluto que foi inserida na célula, ou seja, se a quantidade de soluto inserida na célula foi maior

que a desejada, a massa de solvente é recalculada de modo a se obter a composição desejada. Quando o cálculo era refeito e a nova massa de solvente apresentava um volume muito alto (comparado com a capacidade da célula) neste caso todas os procedimentos eram refeitos (começando pela limpeza da célula).

Uma outra observação importante diz respeito à pressurização da mistura: para sistemas envolvendo o RAT, esta pressurização deve ser feita vagarosamente, pois, foi observada que uma pressurização rápida pode provocar a precipitação irreversível de sólidos (possivelmente os asfaltenos) e isso altera a composição global do sistema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os sistemas investigados neste trabalho estão dispostos na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - SISTEMAS INVESTIGADOS NESTE TRABALHO

Solvente	Co-solvente (% de fração mássica em relação ao solvente)	Soluto	Faixa de Temperatura	Faixa de Composição (% em fração mássica de mistura solvente+co-solvente)
Propano	5% Metanol	GOP	50-120ºC	1-40%
		RAT	50-100 ºC	1-40%
		MARLIM	50-120 ºC	1-15%
	1% Metanol	GOP	50-100ºC	1%
		RAT	50-100 ºC	1%
		MARLIM	50-100 ºC	1%
	0% Metanol	GOP	50-100ºC	1%
		RAT	50-100 ºC	1%
		MARLIM	50-100 ºC	1%
n-Butano	5% Metanol	GOP	50-120ºC	1%
		RAT	50-120ºC	1%
		MARLIM	50-120ºC	1%
	1% Metanol	GOP	50-120ºC	1%
		RAT	50-120ºC	1%
		MARLIM	50-120 ºC	1%
	0% Metanol	GOP	50-120ºC	1%
		RAT	50-120 ºC	1%
		MARLIM	50-120 ºC	1%

FONTE: O Autor (2008)

4.1 SISTEMAS SEM METANOL

Nestes sistemas a composição da fração pesada (GOP, Marlim, RAT) foi fixada em 1%, em massa, para ambos os solventes propano e n-butano. As pressões de ponto de bolha foram medidas nas temperaturas de 40ºC, 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC, 90ºC e 100ºC para o propano e 40ºC, 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC, 90ºC, 100ºC, 110ºC e 120ºC para o n-butano. Para os sistemas com propano os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.2 e na Figura 4.1

TABELA 4.2 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO/MARLIM, PROPANO/GOP E PROPANO/RAT

MARLIM

$w_{propano+metanol(0\%)}$ = 0,9899

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	15,60	0,15	ELV
60	19,56	0,18	ELV
70	24,11	0,14	ELV
80	29,12	0,08	ELV
90	34,65	0,20	ELV
100	42,18	0,32	ELF

GOP

$w_{propano+metanol(0\%)}$ = 0,9900

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	16,01	0,12	ELV
60	19,61	0,18	ELV
70	23,93	0,05	ELV
80	29,05	0,22	ELV
90	34,96	0,68	ELV
100	42,78	0,11	ELF

RAT

$w_{propano+metanol(0\%)}$ = 0,9900

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	15,52	0,12	ELV
60	19,40	0,19	ELV
70	24,29	0,22	ELV
80	28,78	0,33	ELV
90	35,33	0,23	ELV
100	42,45	0,25	ELF

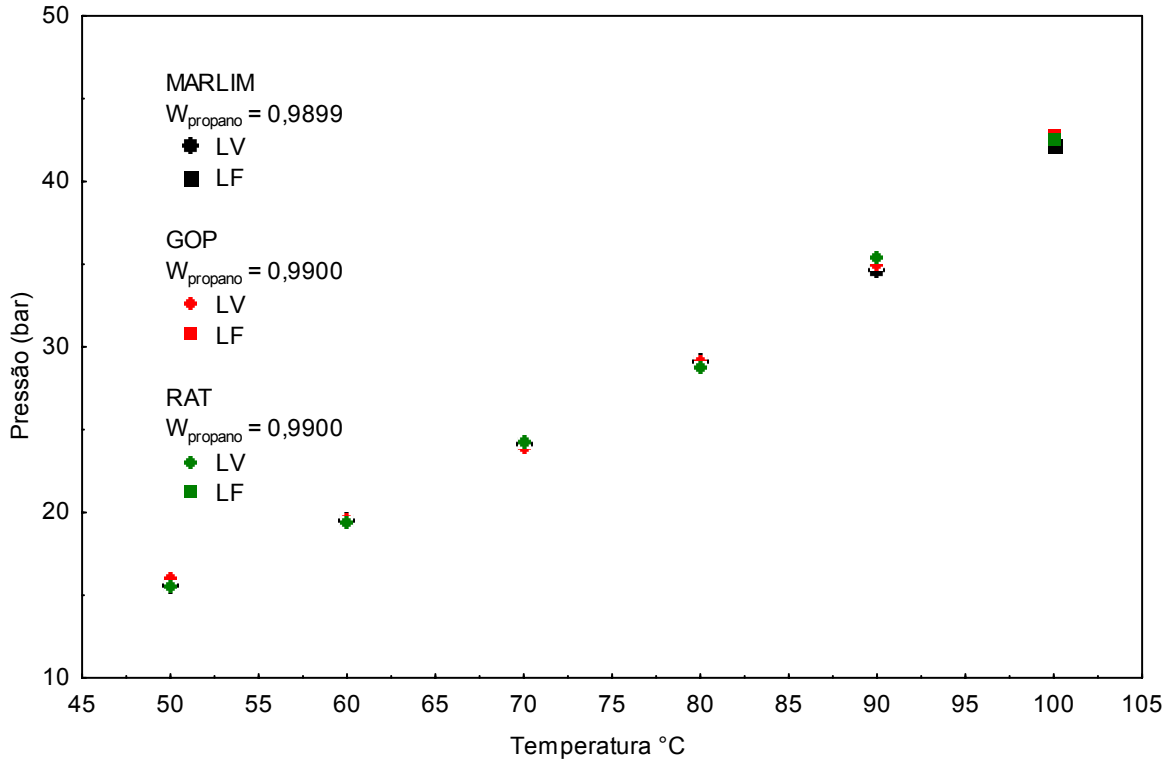

FIGURA 4.1 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/MARLIM, PROPANO/GOP E PROPANO/RAT

Como pode ser observado, para uma fração mássica de soluto igual a 1%, todos os pontos de transição medidos foram do tipo líquido-vapor (LV) ou líquido-fluido (LF), em temperaturas maiores que a temperatura crítica do propano. Para uma mesma temperatura as pressões de transição são praticamente iguais para os três sistemas investigados e são muito próximas da pressão de vapor do propano puro.

Para os sistemas envolvendo n-butano, a Tabela 4.3 e a Figura 4.2 mostram os resultados obtidos.

TABELA 4.3 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO/GOP E n-BUTANO/RAT

MARLIM

$w_{butano+metanol(0\%)}$ = 0,9900

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	4,27	0,07	ELV
60	5,74	0,09	ELV
70	7,37	0,17	ELV
80	9,11	0,07	ELV
90	11,45	0,05	ELV
100	14,18	0,03	ELV
110	17,2	0,04	ELV
120	20,54	0,05	ELV

GOP

$w_{butano+metanol(0\%)}$ = 0,9899

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	4,43	0,04	ELV
60	5,78	0,15	ELV
70	7,36	0,17	ELV
80	9,55	0,18	ELV
90	11,92	0,07	ELV
100	14,36	0,07	ELV
110	17,32	0,10	ELV
120	20,73	0,19	ELV

RAT

$w_{butano+metanol(0\%)}$ = 0,9900

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	8,10	0,21	ELV
60	9,92	0,02	ELV
70	11,74	0,01	ELV
80	13,32	0,26	ELV

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
90	15,9	0,20	ELV
100	18,51	0,19	ELV
110	21,47	0,08	ELV
120	25,15	0,05	ELV

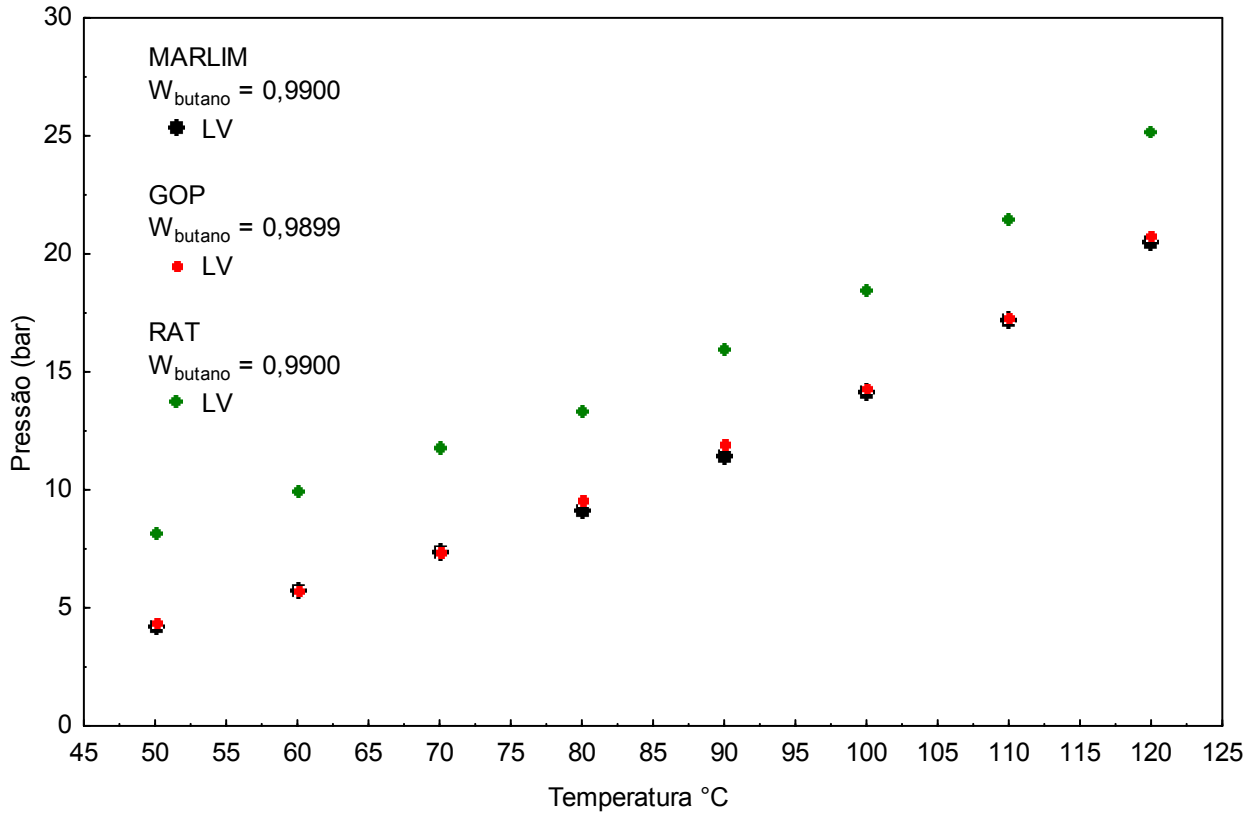

FIGURA 4.2 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO/GOP E n-BUTANO/RAT

Para os sistemas com n-Butano o tipo de equilíbrio observado foi líquido-vapor (LV) somente. Enquanto o Marlim e o GOP apresentaram pressões de transição semelhantes, no caso do RAT as pressões de transição observadas foram aproximadamente 4 bar acima das pressões de transição medidas para os sistemas envolvendo GOP e MARLIM. Este comportamento é esperado considerando que das três frações investigadas o RAT é a fração mais pesada e, conseqüentemente, a menos solúvel, necessitando de maiores pressões para ser solubilizada. Este comportamento não foi observado no caso com propano, pois as três frações apresentaram uma solubilidade muito baixa no propano, como pode ser observado nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

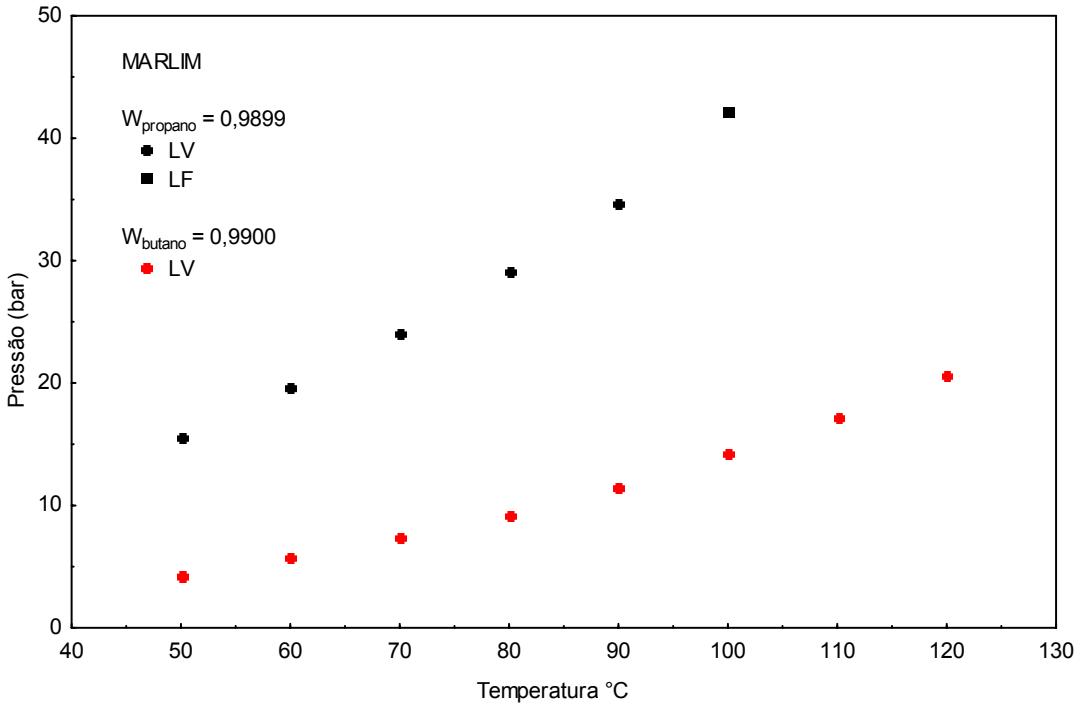

FIGURA 4.3 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/MARLIM E n-BUTANO/MARLIM

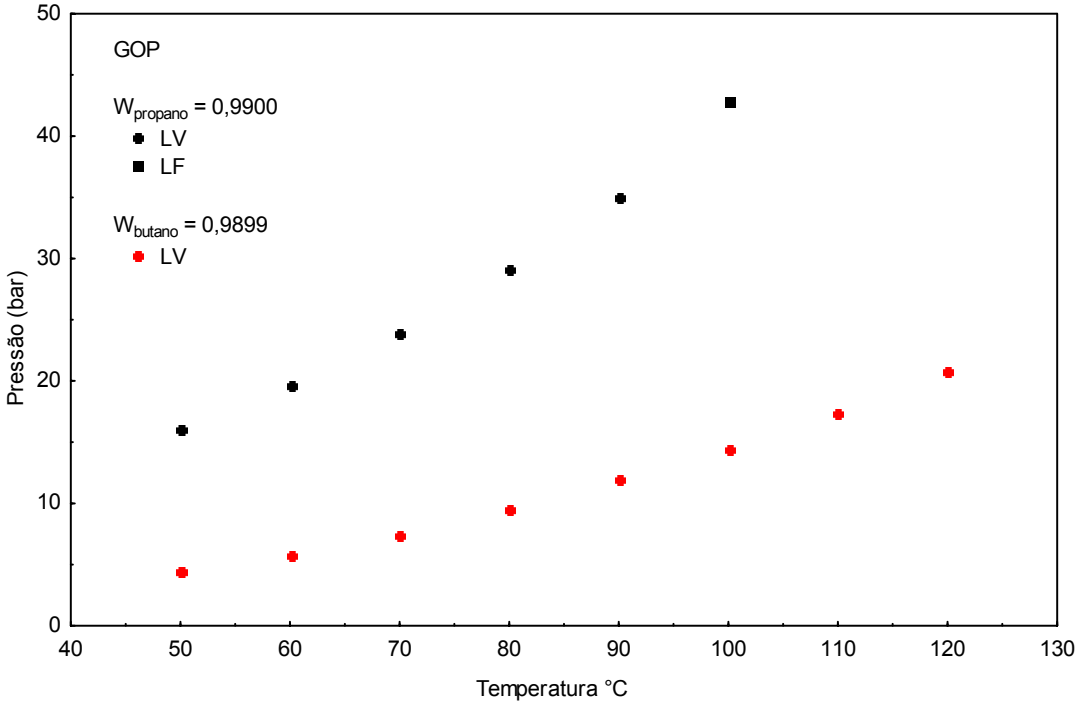

FIGURA 4.4 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/GOP E n-BUTANO/GOP

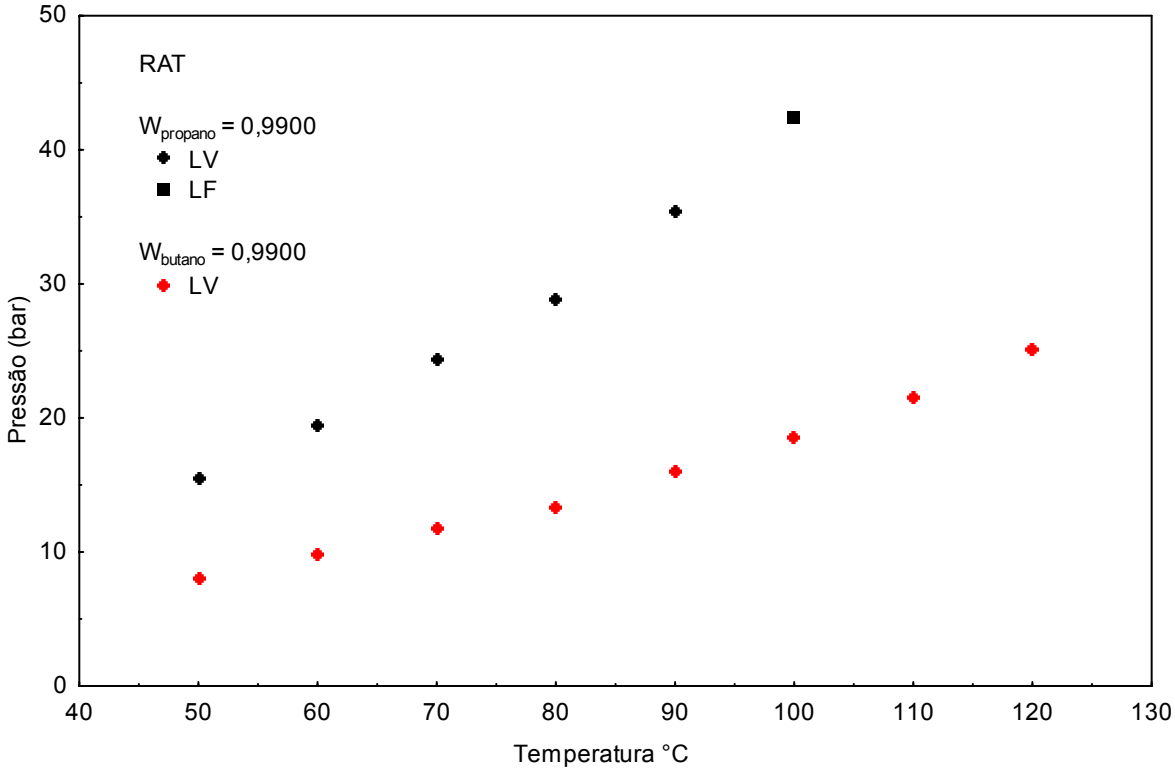

FIGURA 4.5 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO/RAT E n-BUTANO/RAT

Como esperado, as pressões de transição dos sistemas com n-butano são menores do que nos sistemas com propano, mostrando que os solutos são mais solúveis em n-butano do que em propano. Esta diferença de solubilidade aumenta com a temperatura. Por exemplo, a 50 ºC a diferença de pressão dos sistemas com propano e n-butano é aproximadamente 15 bar e chegam a ser de até 30 bar a 100 ºC. É importante salientar que devido a natureza das frações investigadas em termos de viscosidade e principalmente em termos de cor e de solubilidade, o método experimental empregado, baseado na visualização da transição de fases não possibilita detectar de forma precisa a transição de fases quando se trabalha com altas concentrações. Visando usar maiores quantidades de frações de óleo pesado o metanol foi utilizado como co-solvente. Os resultados obtidos são mostrados nas próximas seções.

4.2 METANOL E SUA INFLUÊNCIA NOS SISTEMAS

Neste trabalho o metanol foi utilizado como um co-solvente nas proporções de 1% e 5% em fração mássica em relação ao solvente (base livre de soluto). Para

evitar dúvidas quanto aos dados obtidos toma-se como exemplo o sistema Propano+Metanol(5%)/GOP(20%). Isto significa que o sistema apresenta 20% de GOP e 80% de uma mistura propano+metanol dos quais 5% são de metanol, em termos mássicos.

O cálculo começa estabelecendo uma quantidade de solvente fixa que foi escolhida de acordo com o volume da célula e é usada como base de cálculo inicial. Estabelecendo por exemplo, um volume inicial de propano de 9ml o que corresponde a 4,2537 g (m_{prop}) na temperatura de 5 ºC.

Nesse caso, a massa de metanol (m_{Met}) em base livre de soluto é dada por:

$$m_{Met} = m_{Prop}\left(\frac{1 - w_{Prop}}{w_{Prop}}\right) \tag{4.1}$$

Na Equação (4.1) w_{Prop} representa a fração mássica do propano em base livre de soluto.

Para uma massa inicial e uma fração mássica de propano igual a 4,2537 e 0,95, respectivamente, temos:

$$m_{Met} = 4{,}2537\left(\frac{1-0{,}95}{0{,}95}\right) = 0{,}2238\text{g} \tag{4.2}$$

A massa de GOP (m_{GOP}) nesse caso é dada por:

$$m_{GOP} = \left(m_{Prop} + m_{Met}\right)\left(\frac{w_{GOP}}{1 - w_{GOP}}\right) \tag{4.3}$$

$$m_{GOP} = \left(4{,}2537 + 0{,}2238\right)\left(\frac{1-0{,}80}{0{,}80}\right) = 1{,}1194\text{g} \tag{4.4}$$

Conferindo a composição de desejada:

$$W_{\text{Propano+Metanol(5\%)}} = \left(\frac{m_{Prop} + m_{Met}}{m_{Prop} + m_{Met} + m_{GOP}}\right) \tag{4.5}$$

$$W_{Propano+Metanol(5\%)} = \left(\frac{4{,}2537 + 0{,}2238}{4{,}2537 + 0{,}2238 + 1{,}1194} \right) = 0{,}80 \qquad (4.6)$$

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os resultados obtidos para o propano e o n-butano, respectivamente, fixando a concentração de metanol em 1% em base livre de soluto.

TABELA 4.4 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO+METANOL(1%)/MARLIM, PROPANO+METANOL(1%)/GOP E PROPANO+METANOL(1%)/RAT

MARLIM

$w_{propano+metanol(1\%)}$ = 0,9899

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	16,51	0,13	ELV
60	19,69	0,13	ELV
70	24,54	0,15	ELV
80	29,52	0,16	ELV
90	35,62	0,27	ELV
100	43,28	0,61	ELF

GOP

$w_{propano+metanol(1\%)}$ = 0,9895

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	15,39	0,19	ELV
60	19,54	0,12	ELV
70	23,97	0,17	ELV
80	29,15	0,26	ELV
90	35,75	0,20	ELV
100	42,43	0,36	ELF

RAT

$w_{propano+metanol(1\%)}$ = 0,9892

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	15,99	0,31	ELV
60	19,70	0,22	ELV
70	24,17	0,18	ELV
80	29,57	0,27	ELV
90	35,63	0,82	ELV
100	43,37	0,17	ELF

TABELA 4.5 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS n-BUTANO+METANOL(1%)/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(1%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(1%)/RAT

MARLIM

$W_{butano+metanol(1\%)}$ = 0,9899

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	8,94	0,03	ELV
60	10,69	0,05	ELV
70	12,65	0,07	ELV
80	14,65	0,07	ELV
90	16,83	0,02	ELV
100	19,31	0,09	ELV
110	22,43	0,09	ELV
120	26,20	0,13	ELV

GOP

$W_{butano+metanol(1\%)}$ = 0,9912

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	4,28	0,12	ELV
60	6,03	0,02	ELV
70	7,64	0,05	ELV
80	9,85	0,04	ELV
90	12,02	0,11	ELV
100	14,52	0,13	ELV
110	17,73	0,02	ELV
120	21,03	0,01	ELV

RAT

$W_{butano+metanol(1\%)}$ = 0,9901

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	6,16	0,23	ELV
60	7,74	0,05	ELV
70	9,37	0,08	ELV
80	11,14	0,18	ELV
90	13,52	0,20	ELV
100	16,23	0,08	ELV
110	19,27	0,12	ELV
120	23,08	0,04	ELV

Dados de pressão de transição também foram medidos fixando a concentração de metanol em 5%. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7

TABELA 4.6 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM, PROPANO+METANOL(5%)/GOP E PROPANO+METANOL(5%)/RAT

MARLIM

$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9903

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	19,73	0,28	ELV
60	23,76	0,16	ELV
70	28,27	0,25	ELV
80	32,92	0,21	ELV
90	38,24	0,02	ELV
100	44,62	0,43	ELF
110	50,77	0,57	ELLF
120	58,17	0,01	ELLF
110	56,58	0,71	ELL
120	64,64	0,01	ELL

GOP

$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9901

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	16,39	0,26	ELV
60	20,43	0,05	ELV
70	24,79	0,21	ELV
80	30,21	0,07	ELV
90	36,59	0,15	ELV
100	42,65	0,29	ELV
110	55,10	0,43	ELL
120	66,62	0,10	ELL

RAT

$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9901

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	17,74	0,03	ELV
60	21,65	0,03	ELV
70	25,69	0,18	ELV
80	30,90	0,31	ELV
90	36,53	0,78	ELV
100	43,20	0,26	ELF

TABELA 4.7 - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA OS SISTEMAS n-BUTANO+METANOL(5%)/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(5%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(5%)/RAT

MARLIM

$W_{butano+metanol(5\%)}$ = 0,9897

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	8,89	0,24	ELV
60	10,78	0,20	ELV
70	12,98	0,13	ELV
80	15,43	0,09	ELV
90	17,75	0,16	ELV
100	21,05	0,07	ELV
110	24,24	0,07	ELV
120	27,15	0,10	ELV

GOP

$W_{butano+metanol(5\%)}$ = 0,9901

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	6,91	0,015	ELV
60	8,84	0,02	ELV
70	10,86	0,04	ELV
80	12,82	0,10	ELV
90	15,11	0,08	ELV
100	17,94	0,03	ELV
110	21,00	0,17	ELV
120	24,64	0,22	ELV

RAT

$W_{butano+metanol(5\%)}$ = 0,9901

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
50	7,61	0,13	ELV
60	9,82	0,12	ELV
70	11,77	0,13	ELV
80	14,55	0,16	ELV

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
90	16,69	0,02	ELV
100	19,71	0,15	ELV
110	23,15	0,11	ELV
120	26,63	0,11	ELV

As Figuras 4.6 a 4.8 mostram a influência do metanol nos sistemas com propano para as três frações investigadas neste trabalho.

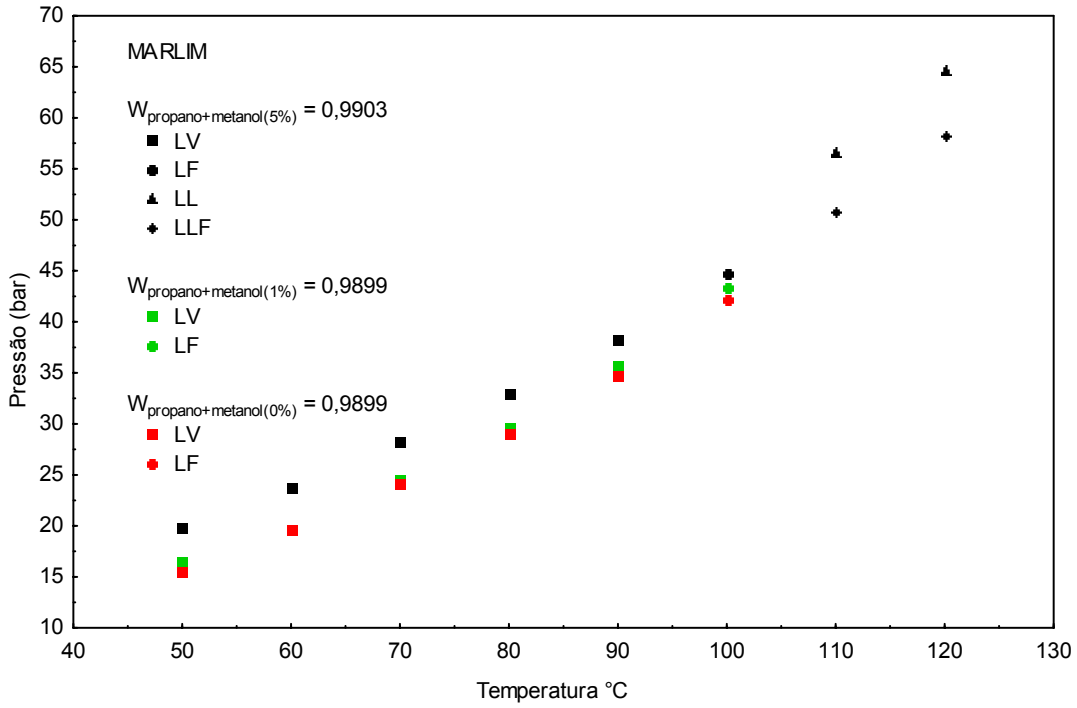

FIGURA 4.6 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+MARLIM, PROPANO+METANOL(1%)/MARLIM E PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM

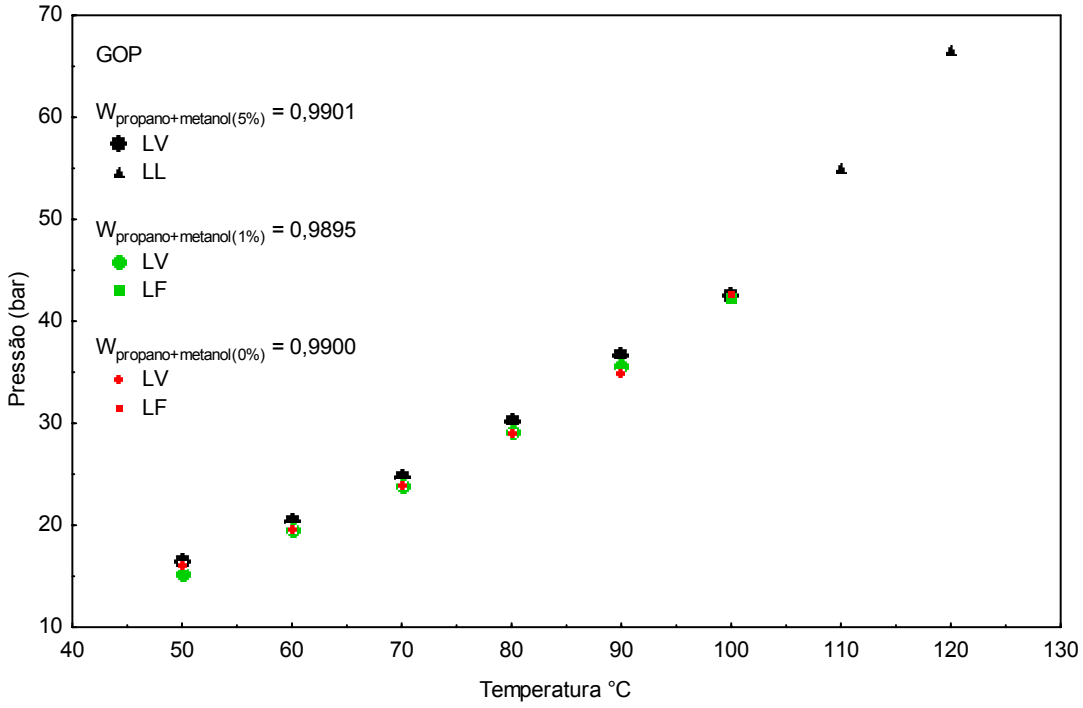

FIGURA 4.7 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+GOP, PROPANO+METANOL(1%)/GOP E PROPANO+METANOL(5%)/GOP

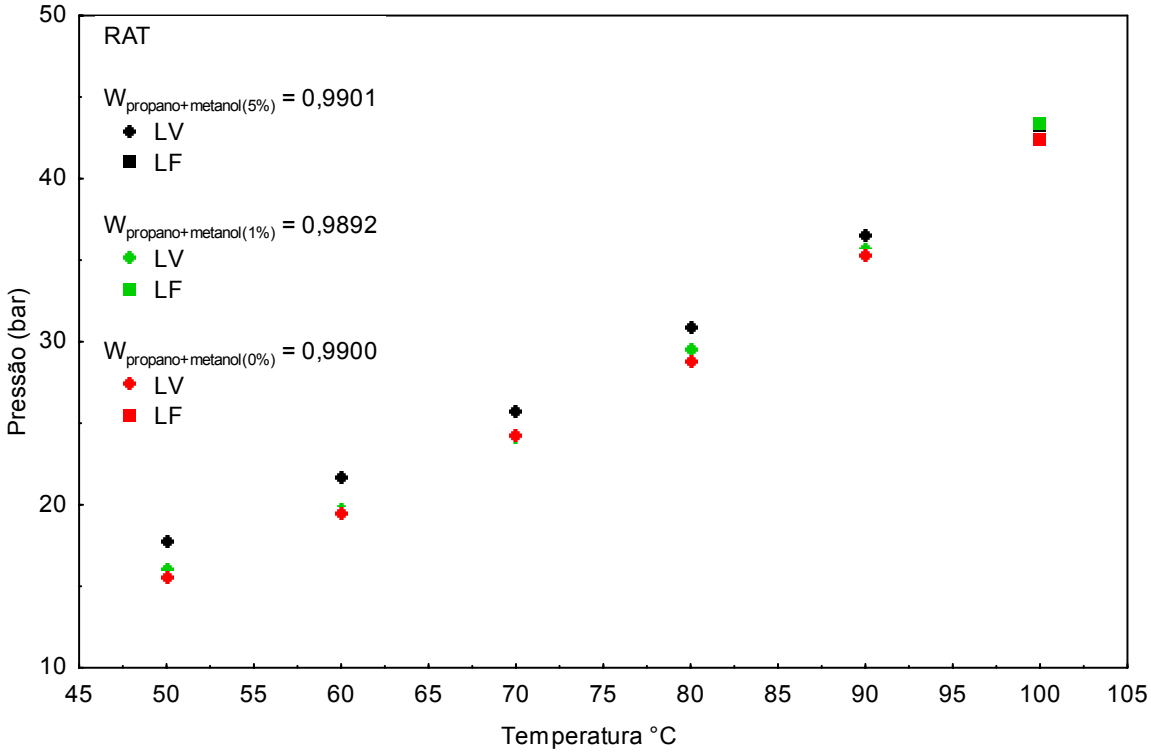

FIGURA 4.8 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS PROPANO+RAT, PROPANO+METANOL(1%)/RAT E PROPANO+METANOL(5%)/RAT

Os sistemas com 5% de metanol apresentaram pressões de transição maiores do que os sistemas com 1% e 0% de metanol, para as três frações investigadas. Os sistemas com 1% e 0% de metanol não apresentaram diferenças significativas nas pressões. A adição de metanol teve como propósito baixar a pressão de transição, mas foi observado experimentalmente que a presença de metanol em quantidades superiores a 5%, em base livre de solvente, aumenta a pressão de transição, ou seja, as frações ficam menos solúveis. Para explicar este fenômeno inesperado, duas hipóteses complementares podem ser levadas em consideração, a primeira é que com o aumento de metanol, em base livre de solvente, a massa de propano (solvente) diminui em relação à massa de óleo necessitando de maiores pressões para solubilizar o mesmo. A segunda é de que as forças de interação entre moléculas de óleo e de metanol são maiores do que as forças de interação entre moléculas de metanol e de solvente. Isso significa o aumento da quantidade de metanol corresponde de fato a um aumento da quantidade soluto, de onde há a necessidade de pressões mais elevadas para a solubilização completa.

Um outro fato relevante é o tipo de equilíbrio observado. Os sistemas com 5% de metanol apresentam transições do tipo líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV) em temperaturas maiores que a temperatura crítica do propano como 110ºC e 120ºC.

Para os sistemas envolvendo o n-butano com a presença de metanol os resultados são apresentados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

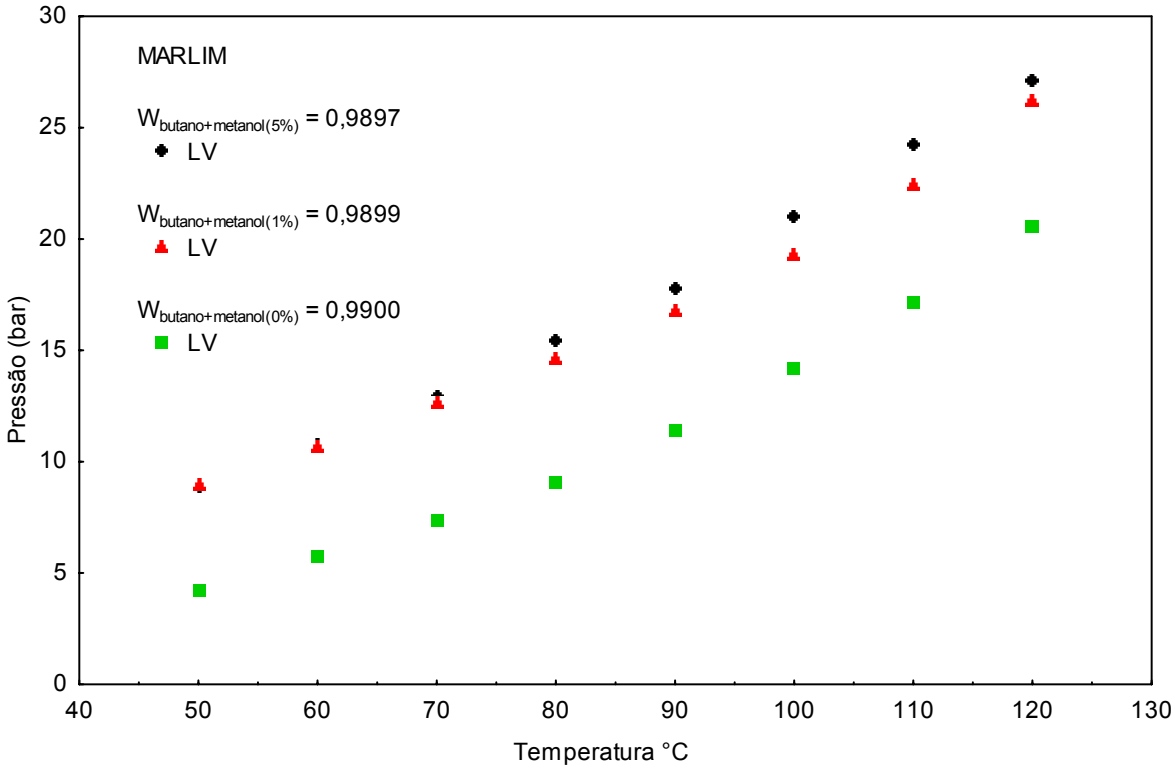

FIGURA 4.9 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/MARLIM, n-BUTANO+METANOL(1%)/MARLIM E n-BUTANO+METANOL(5%)/MARLIM

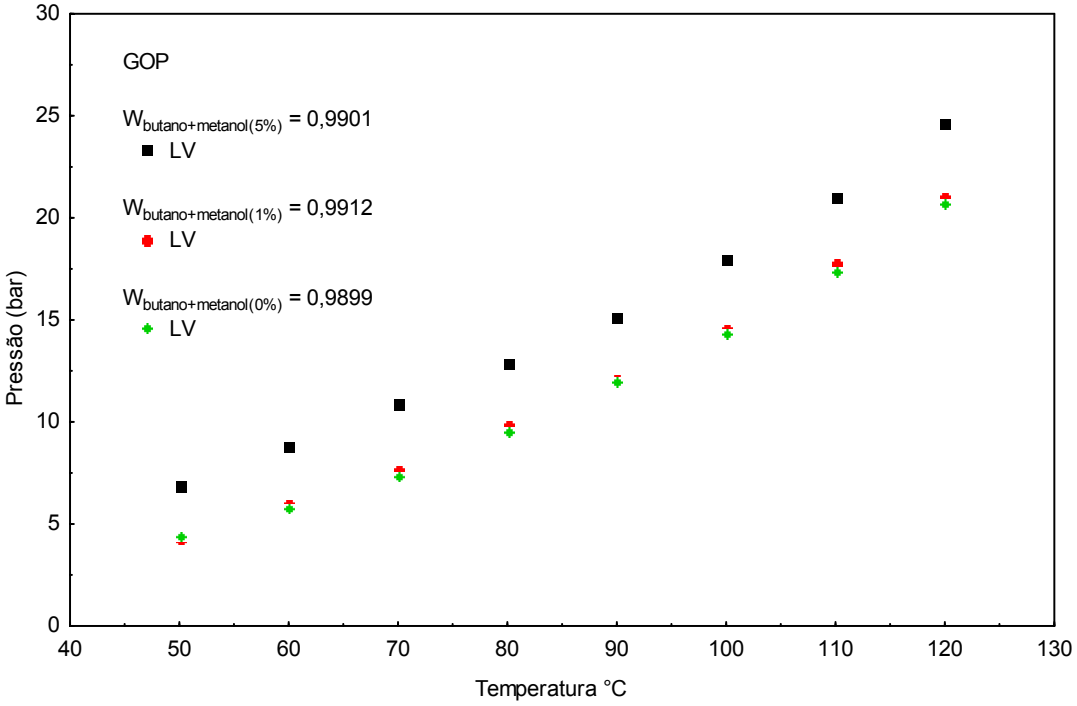

FIGURA 4.10 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/GOP, n-BUTANO+METANOL(1%)/GOP E n-BUTANO+METANOL(5%)/GOP

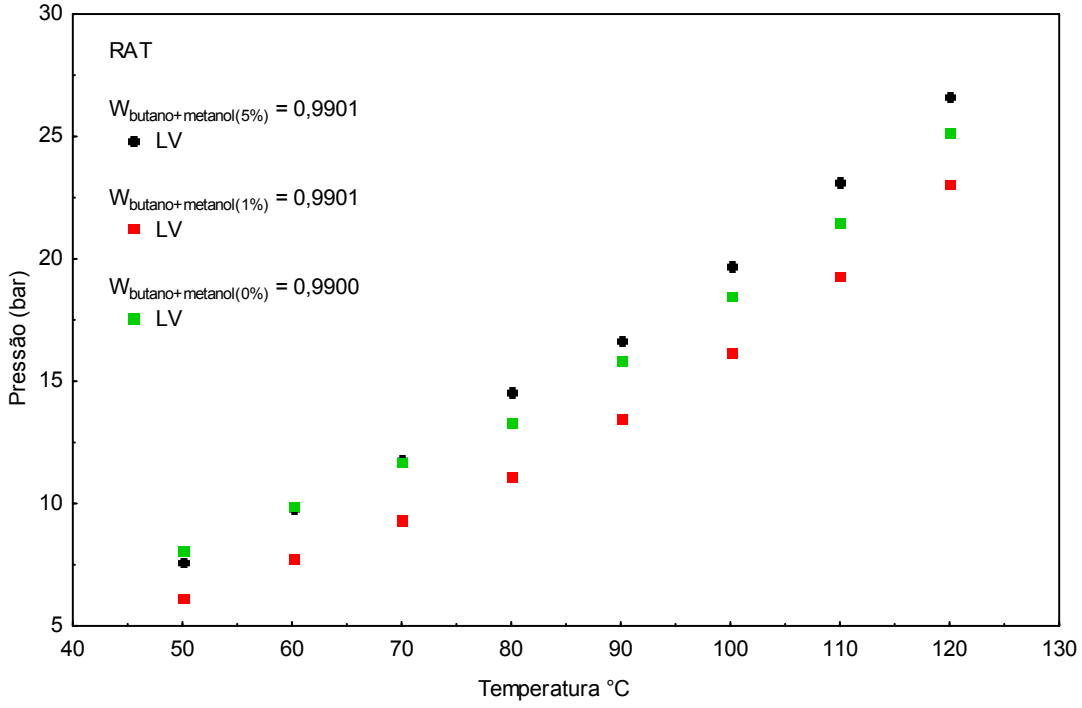

FIGURA 4.11 - DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS n-BUTANO/RAT, n-BUTANO+METANOL(1%)/RAT E n-BUTANO+METANOL(5%)/RAT

A análise das Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostra um comportamento diferente dos sistemas com n-butano quando comparados com os sistemas com propano.

Para o sistema n-butano/Marlim, a presença de metanol aumenta a pressão de transição, como esperado, mas dada uma concentração fixa de óleo, a pressão de transição não muda com o aumento da concentração de metanol. Para o sistema GOP/n-butano, o comportamento observado experimentalmente foi aquele esperado, ou seja, a pressão de transição aumenta conforme aumenta a quantidade de metanol para uma concentração fixa de GOP. Para o sistema com RAT, um comportamento atípico foi observado. Para uma dada concentração de RAT (1%), os sistemas com 1% de metanol em base livre de RAT apresentaram pressões de transições menores que os sistemas com 0 % e 5 %, respectivamente. Isso significa que salvo erros experimentais o metanol em menor quantidade, ajuda na solubilização do RAT enquanto, em quantidade maior diminui a solubilidade. Uma possível interpretação deste fenômeno reside no fato do RAT ser a fração mais pesada, sendo composta principalmente de asfaltenos e resinas e a presença de metanol em menor quantidade pode ajudar na estabilização asfalteno/resina, o que resulta em uma maior solubilidade em n-butano. Por outro lado, o excesso de metanol pode mudar esta interação, quebrando a estabilidade e necessitando de pressões mais elevadas para solubilização completa.

Os resultados obtidos para uma concentração de 5% de metanol em base livre de soluto, são discutidos nas seções seguintes.

4.3 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP

Nesse sistema foram medidas as composições de 99%, 95%, 90%, 85%, 80%, 75%, 60%, 65% e 60% de propano, utilizando sempre 5% de metanol como co-solvente, em base livre de GOP, nas temperaturas 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC, 90ºC, 100ºC, 110ºC e 120ºC.

Os resultados obtidos estão na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição	T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
$w_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9901				$w_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9500			
50	16,39	0,26	LV	50	17,31	0,19	LV
60	20,43	0,05	LV	60	21,53	0,09	LV
70	24,79	0,21	LV	70	26,21	0,10	LV
80	30,21	0,07	LV	80	31,25	0,02	LV
90	36,59	0,15	LV	90	37,05	0,45	LLV
100	42,65	0,29	LV	90	39,93	0,30	LL
110	55,10	0,43	LL	100	43,04	0,04	LLV
120	66,62	0,10	LL	100	53,64	0,63	LL
				110	69,44	0,30	LL
				120	82,50	0,07	LL
$w_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9106							
50	16,10	0,80	LV	90	43,48	0,77	LL
60	17,54	0,02	LV	100	41,91	0,19	LLV
70	22,79	0,40	LV	100	60,48	0,15	LL
80	28,74	0,08	LV	110	73,63	0,41	LL
90	34,85	0,18	LLV	120	89,50	0,80	LL
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,8594				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,7988			
50	16,54	0,47	LV	50	15,51	1,50	LV
60	21,05	0,15	LV	60	19,57	0,84	LV
70	25,83	0,01	LV	70	24,11	0,49	LV
80	30,93	0,14	LLV	80	29,37	0,02	LLV
80	34,20	0,06	LL	80	33,51	3,66	LL
90	37,14	0,04	LLV	90	35,21	0,94	LLV
90	54,23	0,42	LL	90	51,19	3,84	LL
100	43,58	0,07	LLV	100	42,69	0,98	LLV
100	68,11	0,74	LL	100	68,21	4,12	LL
110	84,96	0,53	LL	110	83,58	4,10	LL
120	98,37	0,47	LL	120	99,06	3,87	LLV

Tabela 4.8 (Continuação)

$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,7535							
50	15,05	0,05	LV	90	50,27	0,50	LL
60	20,53	0,13	LV	100	44,55	0,60	LLV
70	25,86	0,63	LV	100	67,36	0,71	LL
80	30,67	0,69	LLV	110	81,77	0,62	LL
80	34,26	0,13	LL	120	97,25	0,24	LL
90	37,19	0,18	LLV				
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,7010				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,6529			
50	15,56	0,06	LV	50	16,63	0,26	LV
60	20,46	0,17	LV	60	20,76	0,05	LV
70	25,26	0,02	LV	70	26,00	0,11	LV
80	29,85	0,07	LLV	80	29,32	0,17	LLV
80	31,94	0,22	LL	80	31,04	0,63	LL
90	36,58	0,32	LLV	90	36,61	0,09	LLV
90	48,98	0,74	LL	90	48,13	0,03	LL
100	43,53	0,49	LLV	100	43,20	0,60	LLV
100	66,37	0,47	LL	100	66,41	1,00	LL
110	82,73	0,53	LL	110	81,27	0,26	LL
120	96,70	1,05	LL	120	94,41	0,18	LL
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,6035							
50	16,48	0,46	LV	90	47,62	0,53	LL
60	21,37	0,02	LV	100	43,46	0,15	LLV
70	26,03	0,07	LV	100	63,33	0,09	LL
80	30,05	0,10	LLV	110	79,64	0,21	LL
80	31,39	0,10	LL	120	94,29	0,08	LL
90	37,25	0,35	LLV				

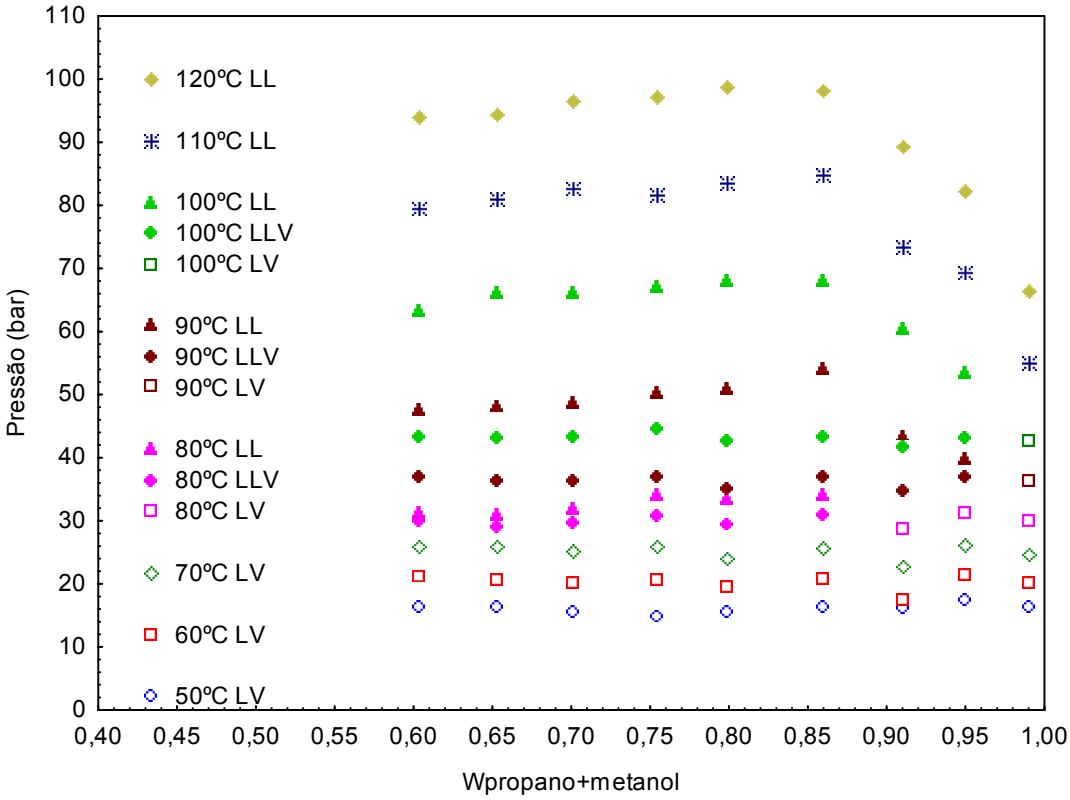

FIGURA 4.12 - DIAGRAMA P-W DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP

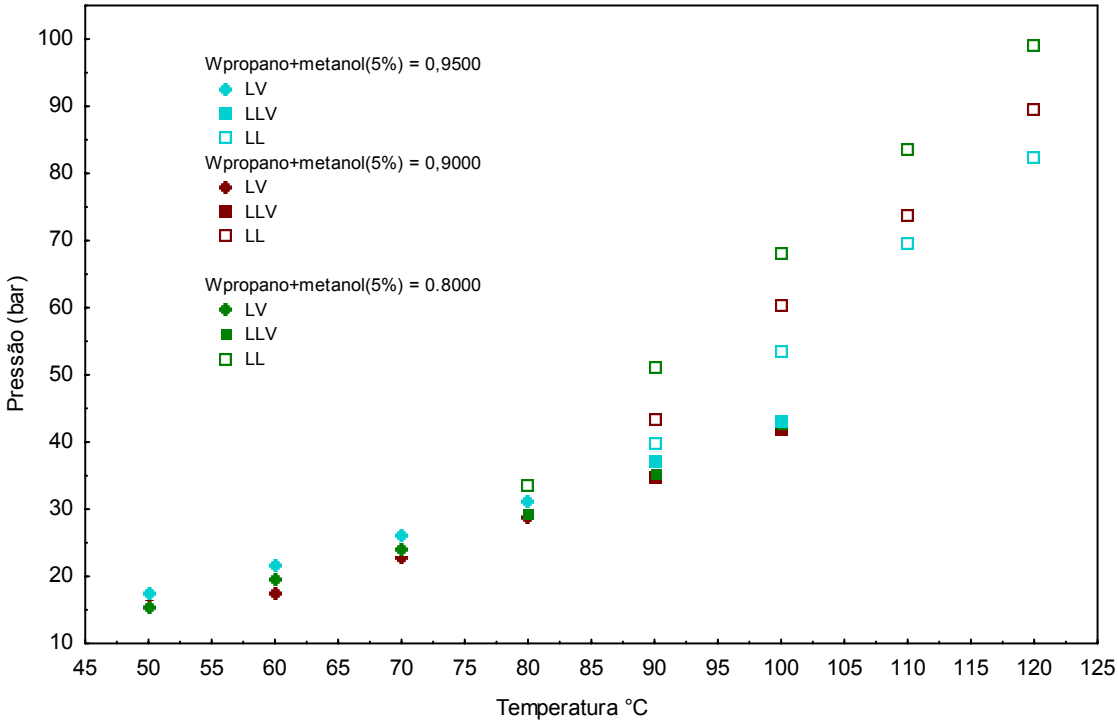

FIGURA 4.13 - DIAGRAMA P-T PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP

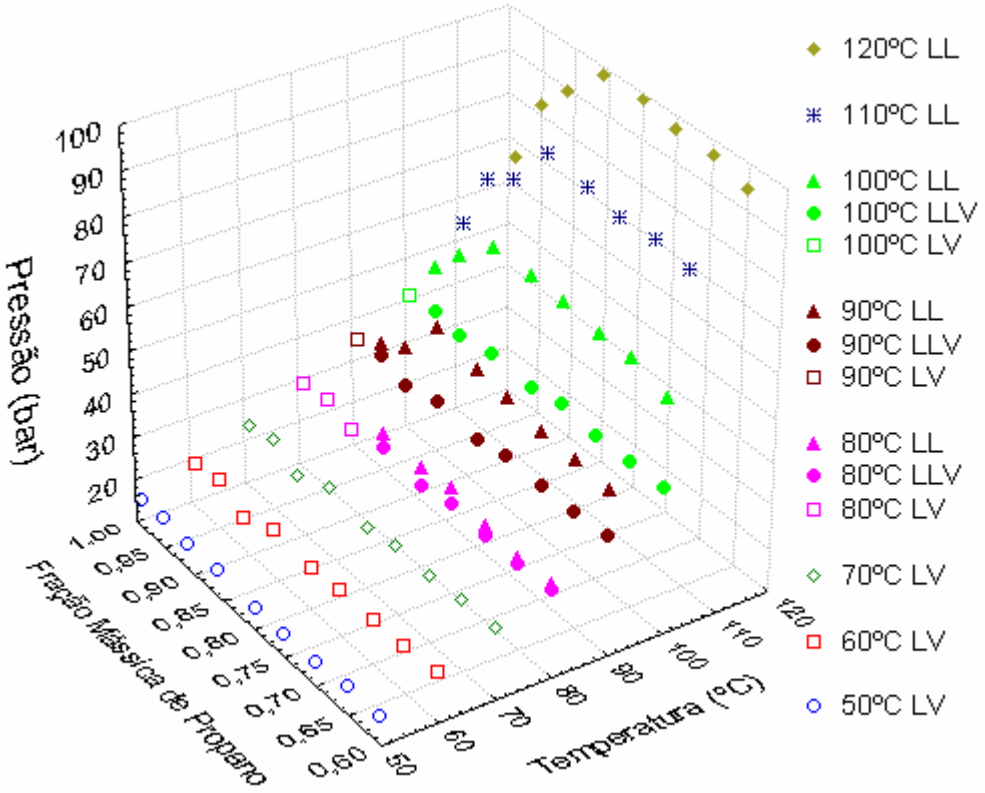

FIGURA 4.14 - DIAGRAMA P-T-w SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/GOP

Analisando as Figuras 4.12 e 4.13, pode ser observado que conforme a temperatura aumenta a região líquido-líquido também aumenta. A Figura 4.14 apresenta um diagrama P-T-w que evidencia este fenômeno, com a presença de um ponto crítico inferior terminal (LCEP). Esse tipo de transição é bem conhecido na literatura e acontece em temperaturas próximas à temperatura crítica do solvente, como conseqüência da grande diferença existente entre os coeficientes de expansão do óleo e do solvente. Isso sugere que na presença de metanol o sistema Propano+Metanol(5%)/GOP apresenta um diagrama de fases do Tipo V, de acordo com a classificação de van Konynenburg-Scott.

4.4 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT

Como comentado no Capítulo 3, para sistemas envolvendo o RAT, a pressurização para fins de homogeneização completa deve ser feita vagarosamente, pois foi observada que uma pressurização rápida pode provocar a precipitação

irreversível de sólidos (possivelmente os asfaltenos) e alterar de vez a composição global do sistema sem contar a dificuldade de agitação. Geralmente para evitar esta precipitação além da pressurização lenta, a temperatura do sistema era aumentada para cerca de 80°C, o que diminui a viscosidade. Foram medidas as pressões de transição para as composições de 99%, 95%, 90%, 85%, 80%, 75%, 60%, 65% e 60% de propano, utilizando sempre 5% de metanol como co-solvente, em base livre de GOP, nas temperaturas 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC, 90ºC e 100ºC. Os resultados são mostrados na Tabela 4.9 e nas Figuras 4.15 e 4.16.

TABELA 4.9 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição	T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9901				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9513			
50	17,74	0,03	LLV	50	17,36	0,03	LLV
60	21,65	0,03	LLV	60	21,74	0,53	LLV
70	25,69	0,18	LLV	70	26,04	0,26	LLV
80	30,90	0,31	LLV	80	31,24	0,37	LLV
90	36,53	0,78	LLV	90	37,45	0,27	LLV
100	43,20	0,26	LLV	100	44,03	0,46	LLV
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9009				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,8524			
50	16,83	0,01	LLV	50	17,47	0,11	LLV
60	21,92	0,50	LLV	60	21,22	0,16	LLV
70	25,86	0,18	LLV	70	25,49	0,26	LLV
80	30,64	0,06	LLV	80	30,57	0,33	LLV
90	36,73	0,08	LLV	90	37,14	0,48	LLV
100	42,92	0,50	LLV	100	44,06	0,72	LLV
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,8014				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,7562			
50	17,7	0,08	LLV	50	17,01	0,09	LLV
60	21,66	0,06	LLV	60	19,73	0,02	LLV
70	25,99	0,23	LLV	70	25,35	0,61	LLV
80	30,76	0,59	LLV	80	30,30	0,14	LLV
90	37,51	0,42	LLV	90	37,17	0,06	LLV
100	43,78	0,67	LLV	100	43,46	0,02	LLV

Tabela 4.9 (Continuação)

$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,7020				$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,6521			
50	17,31	0,62	LLV	50	16,76	0,01	LLV
60	21,18	0,04	LLV	60	21,46	0,13	LLV
70	24,94	0,34	LLV	70	25,27	0,39	LLV
80	30,89	0,29	LLV	80	29,88	0,16	LLV
90	36,84	0,51	LLV	90	36,52	0,01	LLV
100	43,12	0,03	LLV	100	42,59	0,25	LLV
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,5993							
50	17,16	0,14	LLV	80	30,42	0,07	LLV
60	21,63	0,62	LLV	90	36,06	0,27	LLV
70	24,73	0,84	LLV	100	42,15	0,45	LLV

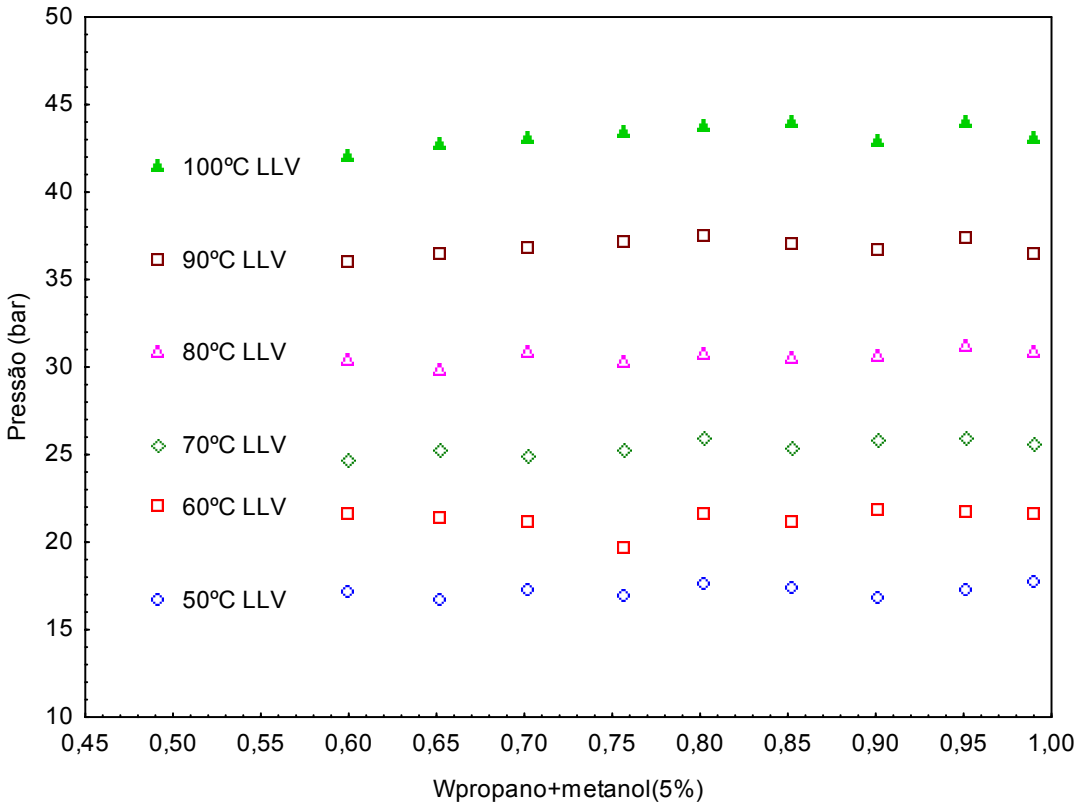

FIGURA 4.15 - DIAGRAMA P-W PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT

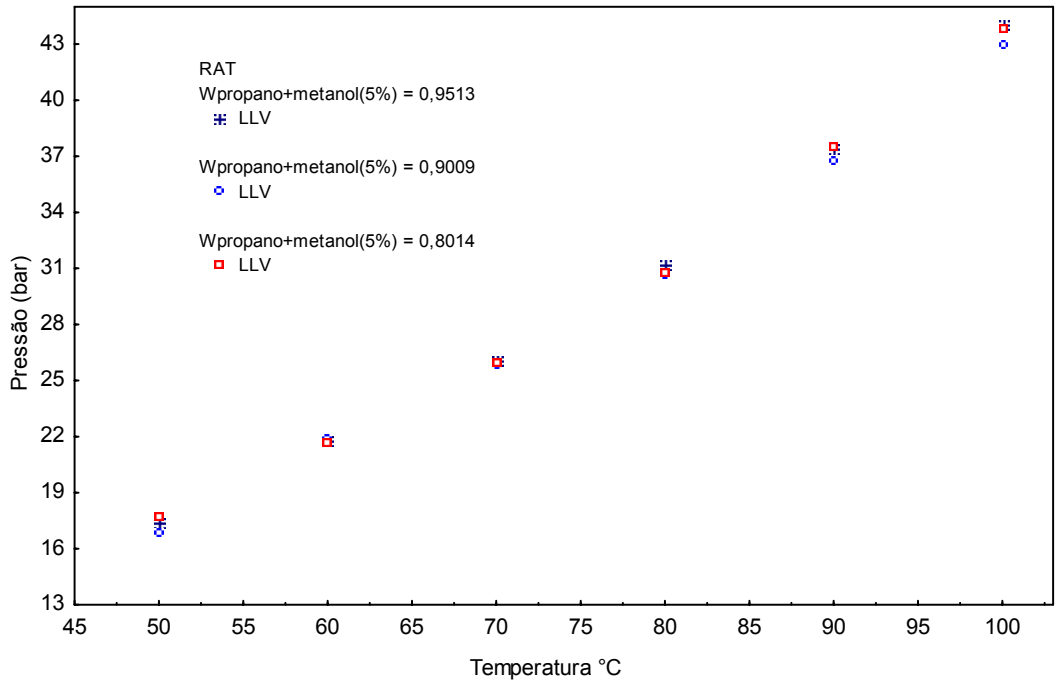

FIGURA 4.16 - DIAGRAMA P-T PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/RAT

Nesse sistema foram observados somente transições do tipo líquido-líquido-vapor como mostra a Figura 4.15. Para uma determinada temperatura a pressão de transição não muda com a composição (Figura 4.16). Este fato era esperado, na medida em que, para um sistema binário e trifásico apenas um grau de liberdade é necessário, conforme estipulado pela regra das fases. Um aspecto importante a salientar nesse sistema é que pressões relativamente altas são necessárias para tornar o sistema monofásico. Isso explica porque dados de equilíbrio líquido-líquido não foram medidos

4.5 SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/ MARLIM

Para este sistema foram medidas as pressões de transição para as composições de 99%, 95%, 90% e 85%, de propano, utilizando 5% de metanol como co-solvente, em base livre de Marlim, nas temperaturas 50ºC, 60ºC, 70ºC, 80ºC, 90ºC, 100ºC, 110ºC e 120ºC. Os resultados são mostrados na Tabela 4.10 e nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19.

TABELA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9903			
50	19,73	0,28	LVE
60	23,76	0,16	LVE
70	28,27	0,25	LVE
80	32,92	0,21	LVE
90	38,24	0,02	LVE
100	44,62	0,43	LFE
110	50,77	0,57	LLFE
110	56,58	0,71	LLE
120	58,17	0,01	LLFE
120	64,64	0,01	LLE
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9002			
50	16,74	0,36	LV
60	21,46	0,44	LV
70	25,95	0,08	LV
80	31,29	0,20	LV
90	36,86	0,14	LV
100	43,95	0,04	LLF
100	52,55	0,11	LL
110	51,21	0,48	LLF
110	68,57	0,12	LL
120	76,85	0,95	LL

T [°C]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Transição
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,9502			
50	17,39	0,24	LVE
60	21,73	0,01	LVE
70	25,99	0,33	LVE
80	30,96	0,20	LVE
90	35,73	0,33	LVE
100	43,38	0,01	LFE
110	46,80	0,50	LLFE
110	54,68	0,39	LLE
120	50,62	0,47	LLFE
120	64,66	0,46	LLE
$W_{propano+metanol(5\%)}$ = 0,8506			
70	23,23	0,18	LV
80	28,20	0,34	LV
90	34,77	0,01	LV
100	41,05	0,40	LLF
100	59,02	0,35	LL
110	48,56	0,77	LLF
110	69,40	0,10	LL
120	94,26	2,06	LL

A Figura 4.17 mostra que foram observados equilíbrio do tipo LV, LLV e LL (para temperaturas a partir de 90^{o}C).

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram diagramas P-T com 1% e 5% de óleo e com 10% e 15% de óleo respectivamente.

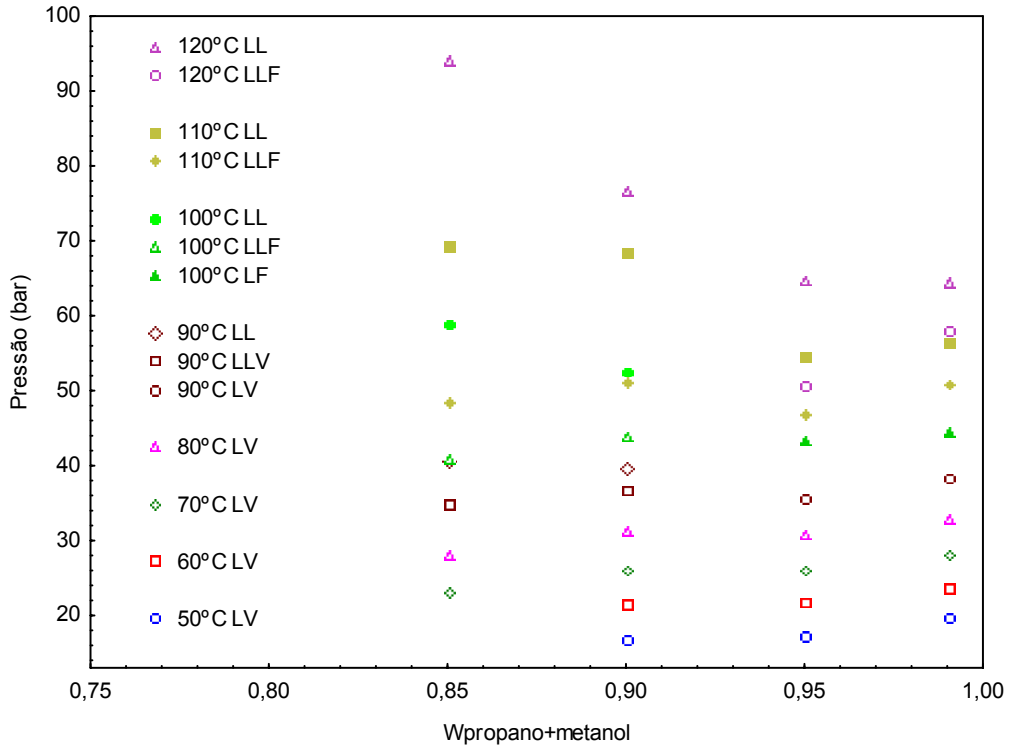

FIGURA 4.17 - DIAGRAMA P-W PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM

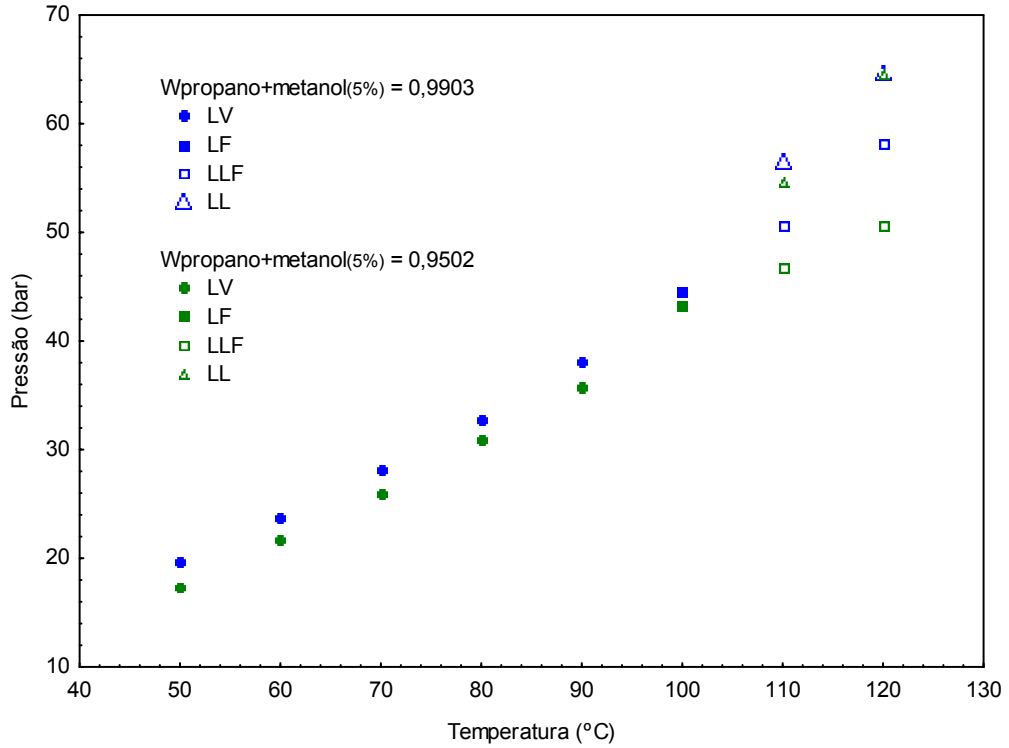

FIGURA 4.18 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM COM 1% E 5% DE ÓLEO

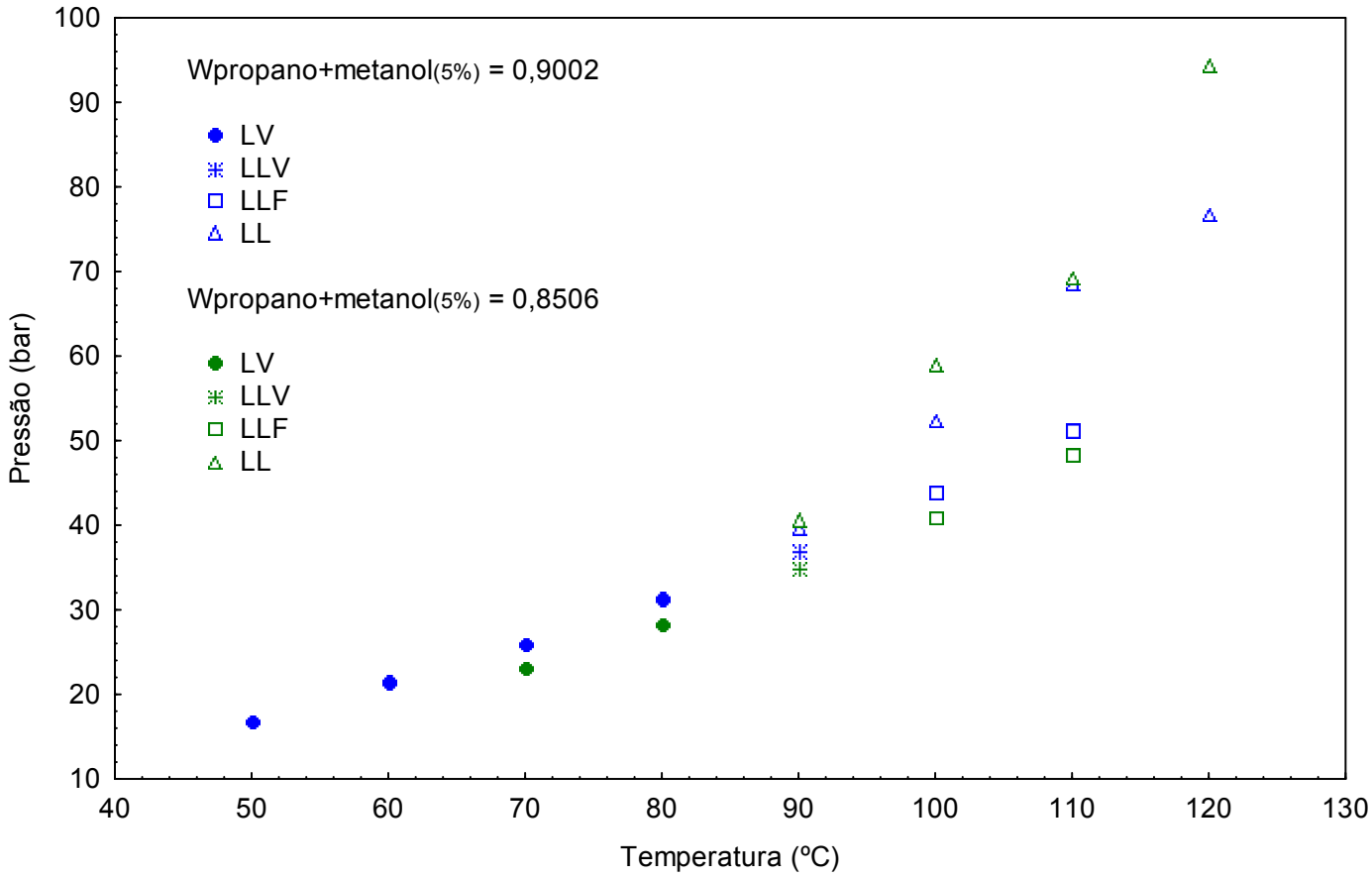

FIGURA 4.19 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA PROPANO+METANOL(5%)/MARLIM COM 10% E 15% DE ÓLEO

A análise das Figuras 4.18 e 4.19 mostra o surgimento de uma região líquido-líquido, em temperatura próxima da temperatura crítica do propano com a presença de um ponto crítico inferior terminal (LCEP). Este comportamento aliado ao fato de que a região líquido-líquido aumenta com a concentração de óleo mostra que a transição de fase envolvida é do tipo LCST sugerindo um diagrama do tipo V segundo a classificação de van Konynenburg-Scott.

5. CONCLUSÕES

Foram medidos neste trabalho dados de equilíbrio de fases de frações pesadas do petróleo envolvendo o GOP, o Marlim e o RAT em propano e n-butano sem e com metanol. Os resultados obtidos mostram que o esquema experimental foi adequado em termos de repetibilidade.

Para baixa concentração das três frações de óleo, em termos de pressão de transição, é idêntico em propano, enquanto que em n-butano o RAT apresenta pressões de transição maiores que o GOP e o RAT mesmo em baixas concentrações de óleo. As pressões de transição dos sistemas com n- butano são menores do que aqueles observados nos sistemas com propano. Isso significa que as frações investigadas são mais solúveis em n-butano.

Para os sistemas com propano a presença de metanol aumenta a pressão de transição. Este fato inesperado mostra que o metanol de fato se comporta como co-soluto em vez de co-solvente. Uma aplicação prática deste resultado é o uso de metanol para tirar alcanos leves presentes nos óleos para efeito de diminuição da pressão nos transportes em dutos.

Os tipos de diagramas de fases envolvidos para os sistema Marlim/propano e GOP/propano são do tipo V de acordo com a classificação de van Konynenburg-Scott com presença de pontos críticos inferiores terminais

Para os sistemas com n-butano, comportamentos atípicos ocorrem com o aumento da concentração de metanol.

A presença de metanol em menor quantidade para o sistema n-Butano-Metanol/RAT aumenta a solubilidade do mesmo, enquanto o aumento da concentração de metanol resulta em uma diminuição de solubilidade.

5.1 SUGESTÕES

As dificuldades e dúvidas levantadas ao longo deste trabalho levam a algumas sugestões pertinentes para trabalho futuros.

Em relação ao aparato experimental é necessário adaptar a célula para altas temperaturas, próxima a temperatura crítica do n-butano (≅150ºC) para tentar

visualizar equilíbrios líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, como ocorreu com o propano.

Os sistemas com RAT devem merecer um estudo particular, pois efeitos bastante interessantes que fogem do foco deste trabalho foram observados principalmente no que diz respeito a precipitação de sólidos durante a experimento devido a um aumento brusco de pressão. Este fato vem sendo objeto de controvérsias na literatura que trata da precipitação de asfaltenos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arce-Castillo, Pedro Felipe. **Modelagem do equilibrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equanções de estado**. Tese de Doutorado. Unicamp-SP. (2005)

Bannwart , Antonio C. e Trevisan, Osvair V. **Óleos Pesados: Oportunidades e Desafios Para a Pesquisa**, Centro de Estudos de Petróleo – CEPETRO Online **2006**, ano 6, nº 19.

Brunner, G. Gas extraction. **An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.** Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Alemanha, **1994.**

Chang, Chia-Lu., H. Scott Fogler. **Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles**. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. Langmuir, *10,* 1749-1757. 1994*,*.

Dariva C., **Equilibrio de fases a altas pressões em sistemas com polipropilenos. Dados experimentais e modelagem SAFT***,* Tese de Doutorado. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

Fazlali, Alireza., Hamid Modarress, G. Ali Monsoori. **Phase behavior prediction of complex petroleum fluids**. Fluid Phase Equilibria 179 (2001) 297–317.

Fornari R.E., Alessi P., Kikic I., **High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987)**. *Fluid Phase Equilibria*, 57, 1-33. 1990

Hankinson, R. W. e Thomson, G. H., **A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures.** *AIChE Journal*, 25, 653-663. 1979.

Hemptinne, J.C. P. Mougin, A. Barreau, L. Ruffine, S. Tamouza and R. Inchekel. **Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State**. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,* Vol. 61 No. 3, pp. 363-386 (2006).

Kawanaka, S., Leontaritis, K. J., Park, S. J., & Mansoori, G. A.. **Thermodynamic and colloidal models of asphaltene .Flocculation. In: Oil Field Chemistry**, ACS Symposium Series No. 396. Washington, DC: American Chemical Society. (1989).

Kokal S.L, Sayegh S.G, George A.E. **Phase Equilibria of Crude Oils using the Continuous Thermodynamics Approach**, CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 71 (1): 130-140. 1993.

Li, Zhen quan; **Phase Behaviors of Light Oil With Dissolution of CO_2 Under Reservoir Condition**; Journal of the University of Petroleum, 38, 3, 43-45. 2004.

Liu, Z.M., Yang, G.Y., Lu, Y., Han, B.X. Yan, H.K. **Phase Equilibria of the CO2-Jiangsu Crude Oil System and Precipitation of Heavy Components Induced by Supercritical CO_2**. Journal of Supercritical Fluids, 16, 1, 27-31. 1999.

Mendes, Marisa F., Carla Z. Ferreira, Fernando L. P. Pessoa. **Desasphaltation Of Petroleum Using Supercritical Propane**. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering.(2005)

Murrieta-Guevara F. Rodriguez A.T., **Liquid Density As A Function Of Temperature Of Five Organic Solvents**. *Journal of Chemical Engineering Data*, 29, 2, 204–206. 1984.

Nagahama K., VLE Measurements at Elevated Pressures For Process Development, *Fluid Phase Equilibria*, 116, 361-372. 1996.

Ndyaie, Papa Matar. **Equilibrio de Fases de Óleos vegetais e de Biodiesel em CO_2, Propano e n-Butano**. Tese de Doutorado. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro (2004).

Oliveira E.C., **Estudo dos Compostos Nitrogenados em Frações do Petróleo**. IQ-UFRGS. Tese de Doutorado.(2004).

Patterson, D. Polym. Eng. Sci., v. 22, p. 64, 1982.

Peng S.Y., Robinson D.B., **A new two constant equation of state**. *Ind*. *Eng. Chem. Fund*. 8, 59-64. 1976.

Prausnitz JM and Firoozabadi A. **Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria** AIChE Journal, 44, 1188-1199. 1998.

Prausnitz, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.

Radosz, Maciej; Ronald L. Cotterman' and John M. Prausnitz. **Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Oil Mixtures**. Ind. Eng. Chem. Res. 26, 731-737. 1987,.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., **The properties of gases and liquids**, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1987.

Rowlinson, J. e Swinton, F. ***Liquids and liquids mixtures***. Third edition, Butterworth & Co., London, 1982.

Simão, Leonardo Mendes. **Otimização da Programação da Produção em Refinarias de Petróleo Utilizando Algorítimos Genéticos e Co-evolução Cooperativa**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica- PUC-RJ.(2004)

Schneider, G.M. **Phase equilibria in fluid mixtures at high-pressure**. Adv. Chem. Phys., v. 17, p. 1-42, 1970.

Soave, G. **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State**, Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203. 1972.

Speight, J.G. Petroleum **Asphaltenes – Part 1 - Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum.** *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,* Vol. 59 (), No. 5, pp. 467-477. 2004a

Speight, J.G. Petroleum **Asphaltenes - Part 2 -The Effect of Asphaltenes and Resin Constituents on Recovery and Refining Processes**. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,* Vol. 59 No. 5, pp. 479-488. (2004b).

Spencer C.F., Danner R.P., I**mproved equation for prediction of saturated liquid density**., *J. Chem. Eng. Data*, 17, 2, 236-241. 1972.

Sun. Lixin., Honggang Zhao, and Clare McCabe. **Predicting the Phase Equilibria of Petroleum Fluids with the SAFT-VR Approach**. American Institute of Chemical Engineers Vol. 53, no.3 (2007).

Thomson G.H., Brobst K.R., Hankinson R.W., **A improved correlation for density of compressed liquids and liquids mixtures**, AIChE Journal, 28, 4, 671-676. 1982

van Konynenburg P.H., Scott R.L., **Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures**, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 298, 495-540. 1980.

Van Pelt, A., Peters, C.J. e Arons, J.S. **Liquid-liquid inmiscibility loops predicted with theSimplified-Perturbed-Hard-Chain Theory**. J. Chem. Phys., v. 95, p. 7569-7576, 1991.

Victorov, A. and Firoozabadi, A.: **"Thermodynamics of Asphaltene Deposition Using a Micellization Model,"** AIChE Journal 1753-1764. 1996.

Vieira de Melo S.A.B., **Desterpenação do óleo Essencial de Laranja usando CO_2 supercrítico**. Tese de Doutorado, , PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro. 1998.

Wertheim, M.S. **Fluids with highly directional attractive forces**, *J. Stat. Phys.,*35. 1986.

Zhao SQ, Wang RA, Lin SX; Title: **High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems**. PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY**,** 24 (3-4): 285- 295. 2006.

APÊNDICE A

CÁLCULO DO ºAPI

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{\rho_{\text{Densidade Específica}}} - 131{,}5 \qquad \text{(A1)}$$

Onde $$\rho_{\text{Densidade Específica}} = \frac{\text{Densidade do Óleo}}{\text{Densidade da Água}} \qquad \text{(A2)}$$

Este cálculo deve ser feito nas condições padrão de 25ºC (68ºF) e 1 atm.

APÊNDICE B

EQUAÇÕES CÚBICAS

As equações de estado cúbicas tipo van der Waals podem ser representadas através da seguinte equação geral (Reid *et al*., 1987):

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + qb^2} = 0 \tag{B1}$$

Com as escolhas apropriadas de *u* e *q*, modelos comuns, tais como o de Peng-Robinson (1976) (*u*=2, *q* = -1) e de Soave-Redlich-Kwong (1972) (*u* = 1*, q* = 0) são obtidos.

Para a equação de Peng-Robinson temos:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\left[v(v+b)+b(v-b)\right]} \tag{B2}$$

em que,

$$a = \frac{0{,}45724 R^2 T_c^2}{P_c}\left[1 + \left(0{,}3764 + 1{,}5422w - 0{,}2699w^2\right)\left(1 - T_r^{0{,}5}\right)\right]^2 \tag{B3}$$

$$b = 0{,}07780\frac{RT_c}{P_c} \tag{B4}$$

e *w* é o fator acêntrico, T_c e P_c representam, respectivamente, temperatura e pressão críticas do componente, e $T_r = \frac{T}{T_c}$.

REGRAS DE MISTURAS

A extensão da equação para misturas multicomponentes requer o uso de regras de misturas. Existem inúmeras regras de misturas na literatura. Aqui será mostrada a mais comum, que é chamada de regra de mistura tipo van der Waals. Esta é quadrática com a composição:

$$a = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j \left[\left(a_i a_j\right)^{0.5}\right]\left(1 - k_{ij}\right), \tag{B5}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j \left[0{,}5\left(b_i + b_j\right)\right]\left(1 - l_{ij}\right) \tag{B6}$$

onde, k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária.

APÊNDICE C

DESVIO PADRÃO (σ)

O desvio padrão σ é calculado utilizando a média das medidas dos pontos de equilíbrio e é representado matematicamente por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(xi - \bar{x})^2}{n}} \qquad (C1)$$

Onde “xi” é a medida, “$\bar{x}$” é a média aritmética, e “n” o número de medidas.