



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

MARCELO MENEZES FARIAS

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE SOLUÇÃO REGULAR PARA
PREVISÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS**

FORTALEZA

2017

MARCELO MENEZES FARIAS

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE SOLUÇÃO REGULAR PARA
PREVISÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M512a Farias, Marcelo Menezes.
Avaliação dos Parâmetros do Modelo de Solução Regular para Previsão de Precipitação de Asfaltenos /
Marcelo Menezes Farias. – 2017.
59 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa.

1. Asfalto. 2. Modelo de Solução Regular. 3. Precipitação. 4. Equilíbrio líquido-líquido. I. Título.
CDD 665.5092

MARCELO MENEZES FARIAS

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO DE SOLUÇÃO REGULAR PARA
PREVISÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do grau de bacharel em Engenharia de
Petróleo.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Vitor Moreira da Rocha Ponte
Universidade Federal do Ceará (UFC)

José Francisco Romero Yanes
Universidad Simón Bolívar (USB)

Dedicado a todos os amigos e familiares que me apoiaram estes últimos anos. E em especial, à memória de José Alves Menezes e Mosauri Brasileiro Farias.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa pela orientação no meu trabalho de conclusão de curso.

Ao colega do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), José Francisco Romero Yanes, pelo auxílio no desenvolvimento do presente trabalho.

A todos os professores do curso de Engenharia de Petróleo que agiram como facilitadores, transmitindo o conhecimento necessário para minha formação.

Aos alunos de graduação e amigos, João Henrique Bessa Gomes, José Francisco de Paiva Junior e Leonardo dos Santos Pereira, que, durante a criação do Capítulo Estudantil da SPE, me aproximaram ainda mais da área de Engenharia de Petróleo.

Ao amigo Eduardo Passos Apoliano Gomes, por me apresentar a plataforma *Share-Latex*, o que facilitou o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus pais, Ruth Helena Oliveira Menezes e Marcelo Brasileiro Farias, e à minha família por todos os momentos de carinho, compreensão e aprendizado. Sem vocês eu não teria conseguido alcançar este objetivo.

A Fernanda Oliveira Barros de Alencar, por todo o amor e apoio oferecido durante estes últimos anos.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado nos momentos de descontração, sempre ajudando a aliviar a rotina acadêmica.

“Science, my lad, is made up of mistakes, but they are mistakes which it is useful to make, because they lead little by little to the truth.”

(Júlio Verne)

RESUMO

Engenheiros de elevação buscam produzir petróleo da forma mais rentável possível. Para isso, eles devem garantir o escoamento do reservatório até a superfície. Problemas com precipitação de hidrocarbonetos, como asfaltenos, podem ocorrer neste processo, incrustando e danificando equipamentos. A precipitação desse composto é indesejável tanto na produção de petróleo quanto no processamento de refinaria, visto que os métodos de limpeza são caros e parcialmente eficazes. Por essa razão, há um incentivo aos estudos do comportamento de fases dos asfaltenos. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a sensibilidade aos dados de entrada de um Modelo de Solução Regular capaz de prever a precipitação de asfaltenos. O Modelo de Solução Regular pode ser utilizado para o comportamento de fases do asfalteno em uma mistura de solventes do tipo n-heptano/tolueno, considerando um equilíbrio líquido-líquido. Devido à dificuldade de obtenção das propriedades do asfalteno, uma distribuição mássica é definida a partir de uma Função Gamma, tendo a massa molecular média como parâmetro de entrada. Os parâmetros de solubilidade são definidos a partir de correlações empíricas, enquanto os volumes molares são calculados a partir da equação de estado de Peng-Robinson. O presente modelo identificou a influência da massa molecular média do asfalteno, parâmetro de solubilidade e da distribuição gamma sob a precipitação. Para testar sua eficiência, uma curva de precipitação foi ajustada a dados experimentais de precipitação, obtendo a média dos erros relativos próxima a 0,083. Apesar do resultado satisfatório, a confiabilidade do modelo ainda deve ser avaliada com auxílio das propriedades de asfalteno obtidas experimentalmente.

Palavras-chave: Asfaltenos. Modelo de Solução Regular. Precipitação. Equilíbrio Líquido-Líquido.

ABSTRACT

Production engineers aim to produce oil in the most cost effective way. For that, they need to assure the oil flow from the reservoir to the surface. Precipitation issues, as asphaltene precipitation, may occur during that process, fouling and damaging equipment. Asphaltene precipitation is undesirable both in oil production and in refinery process, since cleaning methods are expensive and partially effective. For that reason, there is an incentive to study asphaltene phase behavior. The present work aims evaluate the sensitivity to the input parameters of a Regular Solution Model capable of predicting asphaltene precipitation. A regular solution model may be used for the phase behavior of asphaltene in a mixture of solvents, as n-heptane and toluene, in liquid-liquid equilibrium. Due to the difficulty in obtaining asphaltene properties, a mass distribution is defined from a Gamma Function, with the average molecular weight of asphaltene as the input parameter. The solubility parameters are defined from empirical correlations, while the molar volumes are calculated from Peng-Robinson equation of state. The present work identified the influence of average molecular weight of asphaltene, solubility parameter and gamma distribution on the precipitation. To test the model efficiency, a precipitation curve was adjusted to precipitation experimental data, obtaining an average relative deviation of 0,083. Despite the satisfactory result, the reliability of the model has to be evaluated with asphaltene properties obtained from experimental procedures.

Keywords: Asphaltene. Regular Solution Model. Precipitation. Liquid-liquid equilibrium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Asfalto precipitado em tubulação	17
Figura 2 – Processo de separação das frações do tipo SARA	21
Figura 3 – Modelos de estrutura de asfalto: a) Continental; b) Arquipélago	22
Figura 4 – Espectro de massa de asfaltos por dessorção a laser (LDI-MS)	23
Figura 5 – Distribuição de asfaltos gerada pela Função Gamma	24
Figura 6 – Envelope de precipitação de asfaltos	25
Figura 7 – Parâmetros de entrada e cálculo de propriedades	42
Figura 8 – Planilha para distribuição mássica de asfaltos	43
Figura 9 – Planilha para o método de Rachford-Rice	44
Figura 10 – Resultados de composição para condição de equilíbrio	45
Figura 11 – Distribuição mássica do asfalto base	47
Figura 12 – Parâmetro de solubilidade das frações de asfalto	47
Figura 13 – Curva de precipitação para os parâmetros base	48
Figura 14 – Volume molar do asfalto calculado por diferentes métodos	49
Figura 15 – Curvas de precipitação de asfalto com variação de concentração	50
Figura 16 – Distribuição mássica para diferentes valores de massa molecular	51
Figura 17 – Curvas de precipitação com variação da massa molecular média do asfalto	51
Figura 18 – Distribuição mássica de asfalto com variação de α	52
Figura 19 – Curvas de precipitação com variação do alfa	53
Figura 20 – Curvas de precipitação para diferentes valores de θ	53
Figura 21 – Parâmetro de solubilidade para diferentes valores de c	54
Figura 22 – Curvas de precipitação para diferentes valores de c	54
Figura 23 – Curvas de precipitação ajustada para Asfalto I	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do petróleo pelo °API	20
Tabela 2 – Propriedades dos solventes e monômero de asfalto	31
Tabela 3 – Correlações de propriedades críticas	33
Tabela 4 – Correlações utilizadas para caracterização de solventes e asfaltos	36
Tabela 5 – Propriedades do tolueno e n-heptano.	46
Tabela 6 – Parâmetros de entrada da Distribuição Gamma.	46
Tabela 7 – Parâmetros ajustados para amostra do Asfalto I	55
Tabela 8 – Dados experimentais e resultados do modelo de solução regular para o Asfalto I	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	<i>Asphaltene Deposition Envelope</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
PVT	Pressão, Volume e Temperatura
SARA	Saturados, Resinas, Aromáticos e Asfaltenos
VPO	<i>Vapour Pressure Osmometry</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro atrativo da equação de estado
a_m	Parâmetro atrativo da equação de estado para o monômero de asfalto
A	Calor de vaporização para o monômero do asfalto
b	Parâmetro de correção de volume da equação de estado
b_m	Parâmetro de correção de volume da equação de estado para o monômero
c_i	Parâmetro da equação de estado
c	Parâmetro ajustável do parâmetro de solubilidade
E	Energia coesiva
f	Fugacidade
f^o	Fugacidade em condições padrão
K	Razão de equilíbrio
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
M_w	Massa molecular
M_m	Massa molecular do monômero de asfalto
M_{avg}	Massa molecular média associada do asfalto
p	Função densidade de probabilidade
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
SG	Gravidade específica
R	Constante universal dos gases
r	Parâmetro de contribuição mássica
T	Temperatura
T_b	Temperatura de ebulição
T_c	Temperatura crítica
v	Volume molar
x	Fração molar da fase pesada

y	Fração molar da fase leve
z	Fração molar na mistura
Z	Fator de compressibilidade
α	Parâmetro da distribuição gamma
β	Parâmetro da distribuição gamma
γ	Coefficiente de atividade
δ	Parâmetro de solubilidade
ε	Função objetivo
θ	Parâmetro de ajuste de k_{ij}
μ	Potencial químico
ρ	Densidade
ϕ	Fração volumétrica
ω	Fator acêntrico
Γ	Função gamma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Caracterização do petróleo	19
2.2	Análise SARA	20
2.2.1	<i>Maltenos</i>	21
2.3	Asfaltenos	22
2.3.1	<i>Massa molecular</i>	23
2.3.2	<i>Precipitação de asfaltenos</i>	25
2.4	Equilíbrio líquido-líquido	26
2.5	Modelo de Solução Regular	27
2.5.1	<i>Parâmetro de Solubilidade</i>	28
2.6	Equação de estado de Peng-Robinson	28
2.6.1	<i>Propriedades críticas e fator acêntrico</i>	29
3	METODOLOGIA	31
3.1	Modelo de Solução Regular	31
3.2	Caracterização dos fluidos	32
3.2.1	<i>Cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico</i>	32
3.2.2	<i>Fracionamento do asfalteno</i>	34
3.2.3	<i>Equação de estado e cálculo do volume molar</i>	36
3.2.4	<i>Parâmetro de solubilidade</i>	39
3.3	Método de Rachford-Rice	40
3.4	Aplicação do modelo em planilha eletrônica	41
4	RESULTADOS	46
4.1	Volume molar do asfalteno	48
4.2	Efeitos da variação de concentração	49
4.3	Efeitos da variação da massa molecular média do asfalteno	50
4.4	Efeitos da variação do α	52
4.5	Efeitos da variação do parâmetro de interação binária	53
4.6	Efeitos da variação dos parâmetros de solubilidade dos asfaltenos	54
4.7	Ajuste de curva de precipitação	55

5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

A mistura natural de hidrocarbonetos que pode ser encontrada em estados sólido, líquido ou gasoso, tanto em misturas multifásicas quanto monofásicas, é denominada como petróleo. Esse composto, encontrado em reservas de subsuperfície, é formado por combinações de carbono, hidrogênio e átomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio. A combinação destes componentes oferece diferentes características para cada amostra de petróleo. É possível obter desde cadeias carbônicas extremamente leves, como o metano, até compostos com maior massa molecular e quimicamente mais complexos (ROSA *et al.*, 2006).

Diferentes áreas da Engenharia de Petróleo trabalham de forma complementar e são responsáveis por avaliar a formação rochosa que abriga o óleo, por construir uma estrutura que possibilite a sua produção e pela garantia do escoamento até a superfície. Essa última atribuição é de responsabilidade dos engenheiros de produção, os quais buscam otimizar a elevação com o maior custo benefício possível (ECONOMIDES *et al.*, 2013).

De forma geral, nem todo reservatório produz a partir de elevação natural e problemas de escoamento ainda podem ocorrer durante a elevação do petróleo. Para garantir o escoamento, é necessário compreender o fluxo multifásico, visto que, dependendo do reservatório, água, gás e óleo estão presentes em diferentes proporções. O petróleo ainda pode apresentar diferentes composições e, durante a produção, é possível que ocorra a formação de depósitos orgânicos, como parafinas, hidratos e asfaltenos dentro do reservatório até os equipamentos de superfície. Além disso, é possível que incrustações, emulsões e corrosão ocorram ao longo da produção (FERREIRA; CARDOSO, 2011).

Asfaltenos são o enfoque principal do presente trabalho e são definidos como a fração de óleo solúvel em compostos aromáticos e insolúvel em compostos alifáticos. Esse composto é tido como o mais pesado e mais polar componente do óleo cru, sendo formado por cadeias aromáticas policíclicas ligadas a grupos alquilas (YAZDIZADEH *et al.*, 2014). A precipitação deste composto pode incrustar oleodutos, equipamentos do setor *downstream* e até mesmo o próprio poço.

De acordo com Sabbagh *et al.* (2006), alterações na pressão, composição ou temperatura propiciam este fenômeno. Entre as operações em que pode ocorrer a precipitação de asfaltenos, encontram-se: a depleção de pressão do reservatório, processos de estimulação ácida ou a utilização do método de elevação artificial *gas lift*. Nos processos de refinaria, a diluição de asfaltenos em solventes parafínicos reduz a viscosidade dessa fração, proporcionando sua

precipitação (THARANIVASAN, 2012). Além disso, asfaltenos ainda podem contribuir para o processo de estabilização de emulsões (LINDEMUTH *et al.*, 2001). Este fenômeno pode reduzir a produtividade de um poço, danificar equipamentos de bombeio, restringir o escoamento em oleodutos e modificar a molhabilidade da rocha reservatório. A Figura 1 expõe asfalteno precipitado em uma tubulação.

Figura 1 – Asfalteno precipitado em tubulação



Fonte – American Chemical Society (2011)

Os efeitos da precipitação de asfaltenos são muito dispendiosos para a indústria petrolífera, visto que é necessário parar a produção para limpeza e, em casos mais graves, realizar a troca do equipamento. Uma operação de limpeza a partir de solventes orgânicos pode custar 200.000 U\$ (BELHAJ *et al.*, 2013). Entre os métodos de remediação, é possível citar a injeção de solventes aromáticos, cortes mecânicos no depósito e o fraturamento hidráulico no reservatório. Esses procedimentos apresentam alto custo e frequentemente são parcialmente efetivos.

Por essa razão, há um grande incentivo aos estudos deste fenômeno e ao longo dos anos, modelos termodinâmicos foram propostos para entender e modelar a precipitação de asfaltenos em óleos nativos. Segundo Barrera (2012), modelos coloidais tem aplicabilidade limitada, enquanto aqueles que consideram asfaltenos como agregados moleculares tem maior precisão. Um deles é o Modelo de Solução Regular, o qual descreve o comportamento de fases de uma mistura no equilíbrio e vem sendo satisfatoriamente aplicado para prever a precipitação

de asfaltenos em diferentes amostras de petróleo (POWERS, 2014).

Como qualquer modelo termodinâmico, a amostra deve ser caracterizada. O Modelo de Solução Regular utiliza os parâmetros de solubilidade e o volume molar de cada componente. Para compostos leves, estas propriedades podem ser calculadas em laboratório, enquanto que para as frações de asfalto, distribuições mássicas devem ser estimadas matematicamente.

O presente trabalho tem como objetivo implementar um modelo termodinâmico que possibilite representar o comportamento de fases de uma mistura de asfalto, n-heptano e tolueno. Utilizando o Modelo de Solução Regular e a equação de estado de Peng-Robinson, espera-se avaliar o efeito dos parâmetros de entrada do modelo sob a precipitação e testar sua eficiência ajustando uma curva de precipitação a dados experimentais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo busca introduzir conceitos básicos relativos à caracterização do petróleo e ao seu fracionamento, com enfoque em asfaltenos. As propriedades dessa fração são então apresentadas com maiores detalhes. Além disso, são expostos os modelos termodinâmicos que são aplicados para estabelecer o equilíbrio líquido-líquido considerando o Modelo de Solução Regular e os principais parâmetros que são utilizados nesse modelo. Por fim, a equação de estado de Peng-Robinson e seus parâmetros de entrada são revisados, visto que fazem parte do cálculo de propriedades para o modelo estabelecido no presente trabalho.

2.1 Caracterização do petróleo

O petróleo encontrado em reservatórios de subsuperfície é formado por misturas de hidrocarbonetos. O formato da cadeia carbônica e o seu tamanho são responsáveis por definir sua fase em determinadas pressões e temperaturas. Para condições padrão, por exemplo, moléculas pequenas são encontrados em sua forma gasosa, enquanto amostras com alta complexidade são encontradas como líquidos.

As características do hidrocarboneto são dependentes da matéria orgânica que o originou e do processo térmico o qual foi submetido. A matéria orgânica em ambiente favorável à sedimentação dá origem a uma rocha geradora. Ao longo dos anos, o processo de sobrecarga pelas rochas posteriormente formadas ocasiona um aumento de pressão e temperatura desse ambiente. A matéria orgânica passa por modificações, transformando-se em hidrocarbonetos. Quanto mais intenso esse processo térmico, há uma maior quebra de ligações entre as moléculas e uma maior proporção de componentes leves na rocha geradora (THOMAS, 2004).

Um óleo cru típico pode conter milhares de grupos funcionais, tornando sua classificação impraticável. Uma das formas de padronização considera a temperatura de ebulição de cada fração (MCCAIN, 1990). Essa caracterização é feita a partir de curvas de destilação. Esse método consiste em dividir as frações do petróleo de acordo com a sua volatilidade. Gráficos de temperatura de ebulição em função do volume destilado são determinados e as frações são classificadas a partir de intervalos de temperatura. A destilação também pode ser um método utilizado para avaliar as massas moleculares das frações que compõem o petróleo, visto que essa propriedade é diretamente proporcional à temperatura de ebulição (BARRERA, 2012).

No entanto, uma das formas mais comuns de classificar o petróleo leva em conta

a sua densidade. O °API é uma medida que classifica o petróleo como leve, médio ou pesado, comparando sua densidade com a da água. Essa escala, estabelecida pelo *American Petroleum Institute* (API) pode ser calculada da seguinte forma (JAHN *et al.*, 2012):

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{SG} \right) - 131,5 \quad (2.1)$$

O parâmetro *SG* é a gravidade específica do líquido. Esta propriedade é vista com mais detalhes no Capítulo 3, sendo definida como a razão entre a densidade de um líquido e a da água a uma dada temperatura. Logo, quanto maior a densidade do óleo, menor é o °API. A classificação do petróleo quanto a essa escala é exposta na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do petróleo pelo °API

Classificação	°API
Leve	> 20°
Médio	10°-20°
Pesado (betume)	< 10°

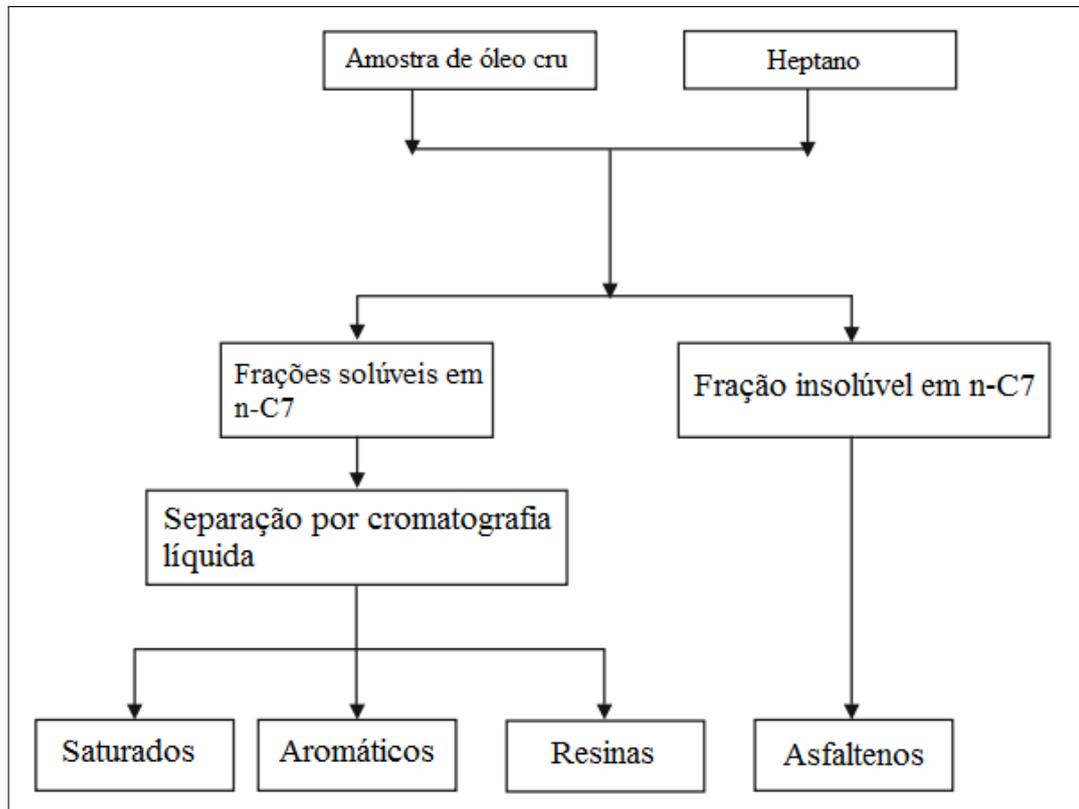
Amostras que apresentam o menor °API apresentam maiores viscosidades, proporcionando uma maior dificuldade de escoamento da rocha reservatório até a superfície.

2.2 Análise SARA

Além das classificações expostas na Seção 2.1, o petróleo ainda pode ser classificado de acordo com as frações do tipo SARA. Esta análise busca determinar as quantidades de Saturados, Resinas, Aromáticos e Asfaltenos (SARA) em uma amostra. Essa abordagem é útil em operações no setor *downstream*, onde as frações particionadas podem ser avaliadas em outros tipos de análise (FAHIM *et al.*, 2010).

A separação dos componentes se inicia com adição de n-heptano na mistura. A presença de n-alcanos proporciona a precipitação e a separação de asfaltenos. As frações insolúveis, denominadas de maltenos, são levadas para um cromatógrafo líquido, o qual promove a separação dos componentes baseado na solubilidade em diferentes solventes. Os hidrocarbonetos saturados são eluídos em n-heptano, os aromáticos em uma mistura 2:1 em volume de n-heptano e tolueno e as resinas em uma mistura de diclorometano, tolueno e metanol. A Figura 2 expõe um fluxograma para o processo de fracionamento tipo SARA.

Figura 2 – Processo de separação das frações do tipo SARA



Fonte – Adaptado de Fahim *et al.* (2010)

2.2.1 Maltenos

Hidrocarbonetos que na análise SARA são solúveis em n-heptano são conhecidos como maltenos. Essas frações apresentam massas moleculares e cadeias carbônicas distintas (GEORGE, 2009). Compostos saturados são formados por alcanos, com cadeias contínuas ou ramificadas, e cicloparafinas. As ligações da cadeia carbônica são do tipo simples, promovendo a menor polaridade entre as frações do tipo SARA. Os valores de massa molecular dos saturados podem variar entre 361 a 524 g/mol. Os compostos aromáticos apresentam pelo menos uma estrutura cíclica com anel benzênico em sua cadeia carbônica. Sua massa molecular pode variar entre 450 a 550 g/mol. As resinas apresentam maior massa molecular entre os maltenos, variando de 859 a 1240 g/mol. Sua composição química é similar a dos asfaltenos e há situações em que as duas frações podem ser confundidas, diferenciando-se apenas pela sua solubilidade em pentano.

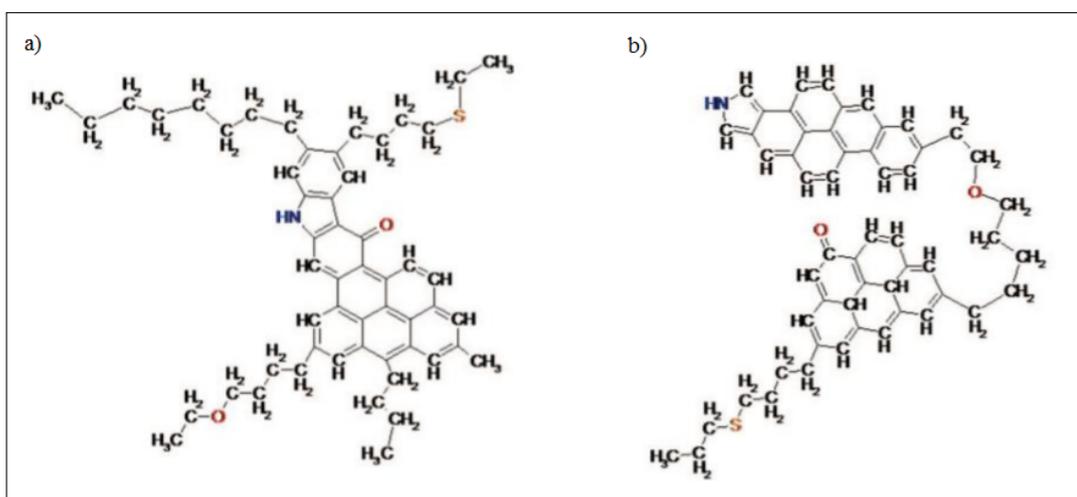
2.3 Asfaltenos

Como discutido no Capítulo 1, asfaltenos são as frações do petróleo insolúveis em compostos alifáticos (n-alcenos) e solúveis em aromáticos (benzeno e tolueno). Considerando a escala °API, quanto menor esse valor, maior a probabilidade de se encontrar asfaltenos. Óleos do tipo médio e pesado podem apresentar de 5% a 20% em fração mássica de asfaltenos. Essa fração ainda pode aumentar para valores entre 50% e 60% em resíduos de vácuo em refinarias (POWERS, 2014). Asfaltenos são misturas de extensas cadeias carbônicas, as quais apresentam anéis aromáticos, ramificações alifáticas e vários grupos heteroátomos. Além disso, ainda são frações com alta polaridade, devido às espécies químicas presentes. Em consequência da variação de composição, é estimado que a razão hidrogênio/carbono se encontre no valor entre 1 e 1,2.

A medição das propriedades do asfalto é sensível ao método de extração e ao solvente utilizado, visto que cada procedimento pode acarretar uma mudança em sua composição química. Amostras de asfalto precipitadas em n-heptano apresentam maior aromaticidade e uma menor razão hidrogênio/carbono em comparação a amostras precipitadas em n-pentano (THARANIVASAN, 2012).

Não há modelos que consigam definir com precisão a estrutura molecular dos asfaltenos, visto que uma única cadeia carbônica não consegue representar de maneira efetiva as observações feitas em campo. De acordo com Kuznicki *et al.* (2008), a forma mais comum de representar sua estrutura molecular são os modelos do tipo continental e arquipélago (Figura 3).

Figura 3 – Modelos de estrutura de asfalto: a) Continental; b) Arquipélago



Fonte – Adaptado de Kuznicki *et al.* (2008)

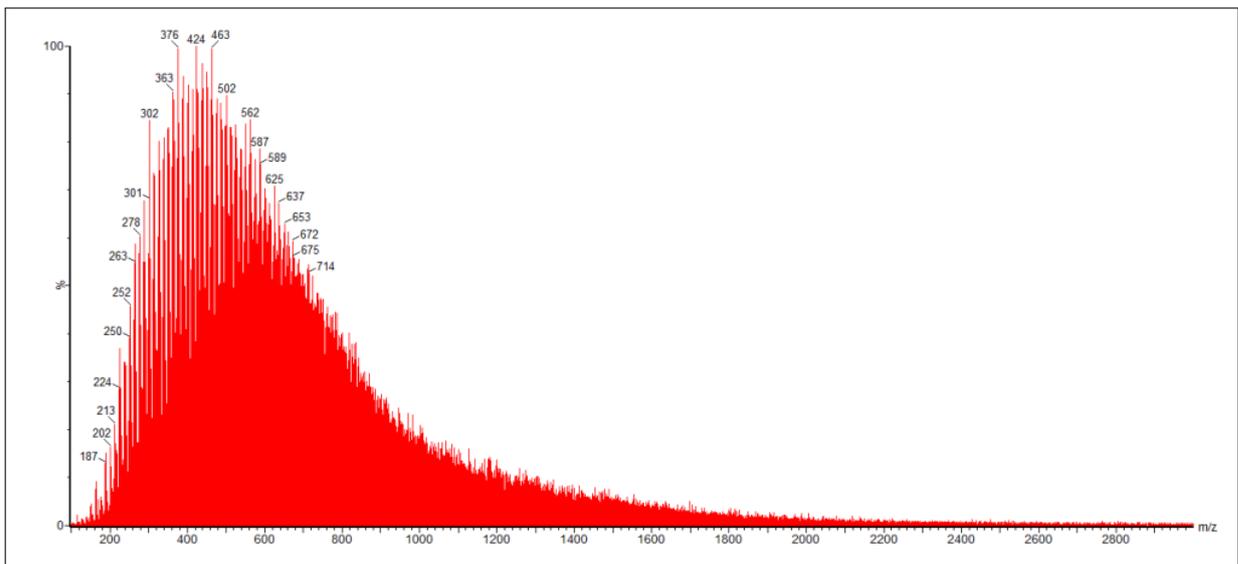
O modelo continental consiste em um agregado de carbonos aromáticos com ramifi-

cações de grupos alquila nas regiões periféricas da molécula, enquanto o modelo arquipélago é constituído de pequenos grupos aromáticos ligados entre si por cadeias alifáticas.

2.3.1 *Massa molecular*

Diferente das frações de maltenos, há uma dificuldade em definir a massa molecular do asfalteno. Isso se dá por duas principais razões: natureza polidispersa dos asfaltenos e seu comportamento de associação. Por esses fatores, qualquer método de medição da massa molecular é tido com incerto, visto que diferentes concentrações e temperaturas podem acarretar diferentes formas de associação das moléculas. Uma das maneiras de caracterizar os asfaltenos, é por meio de espectros de massa. Essa técnica permite avaliar a distribuição das frações de asfalteno e o valor da massa molecular do monômero. A Figura 4 expõe um exemplo de espectro de massa obtido a partir de uma ionização por dessorção a laser (LDI-MS) para uma dada amostra de asfalteno.

Figura 4 – Espectro de massa de asfaltenos por dessorção a laser (LDI-MS)



Fonte – Moura (2015)

Uma das formas de estimar a massa molecular aparente do asfalteno é por meio de osmometria de pressão de vapor, ou *Vapour Pressure Osmometry* (VPO). Essa técnica se baseia nas condições de equilíbrio termodinâmico da pressão de vapor e possibilita o cálculo da massa molecular de componentes poliméricos. O método VPO é uma das formas diretas de cálculo desse parâmetro. Apesar de sua praticidade, o método pode apresentar variações no resultado dependendo da concentração de solvente utilizada. Para valores entre 2 a 40 gramas de

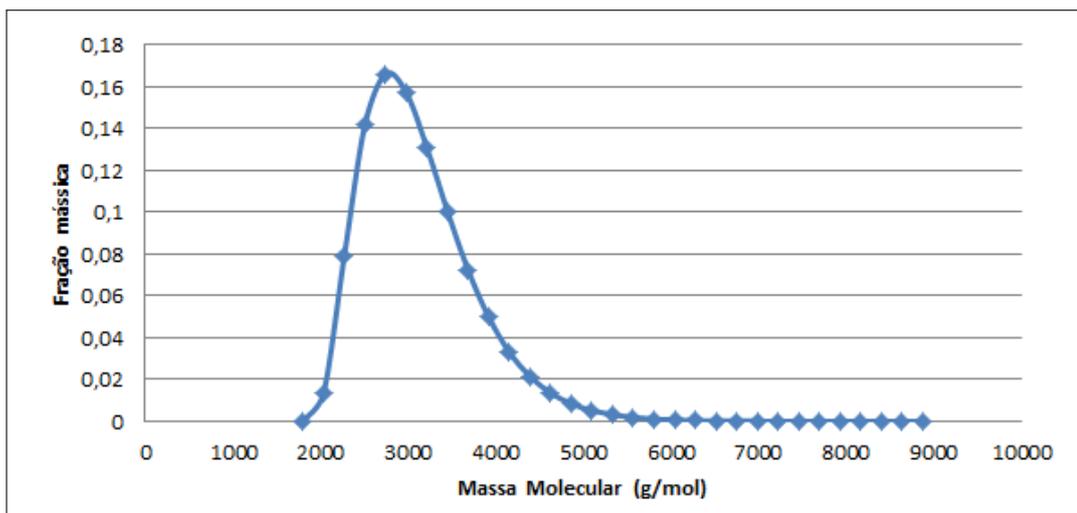
asfalteno por litro de solvente, a massa molecular pode apresentar um incremento de 1000 g/mol até valores superiores a 5000 g/mol. Quando se utilizam concentrações acima de 10 g/L, a massa molecular se aproxima de valores constantes entre 5000 e 10000 g/mol (THARANIVASAN, 2012).

Mesmo obtendo valores de massa molecular aparente, a precipitação de asfaltenos não é representada de forma precisa com apenas um componente. Observando a Figura 4, percebe-se a presença de frações mais pesadas, as quais precipitam antes das mais leves. Para obter uma distribuição em função da massa molecular obtida pelo método VPO, utiliza-se uma Função de Distribuição Gamma. Whitson *et al.* (1990), utilizou a seguinte equação para determinar a distribuição mássica de compostos do tipo $C7_+$:

$$p(M_w) = \frac{(M_w - M_m)^{\alpha-1} \exp \frac{-(M_w - M_m)}{\beta}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (2.2)$$

A Função Gamma é integrada e particionada em frações com massas moleculares crescentes. Essa equação é utilizada devido à distribuição gerada se assemelhar ao espectro de massa para amostras de asfalteno (Figura 5).

Figura 5 – Distribuição de asfaltenos gerada pela Função Gamma

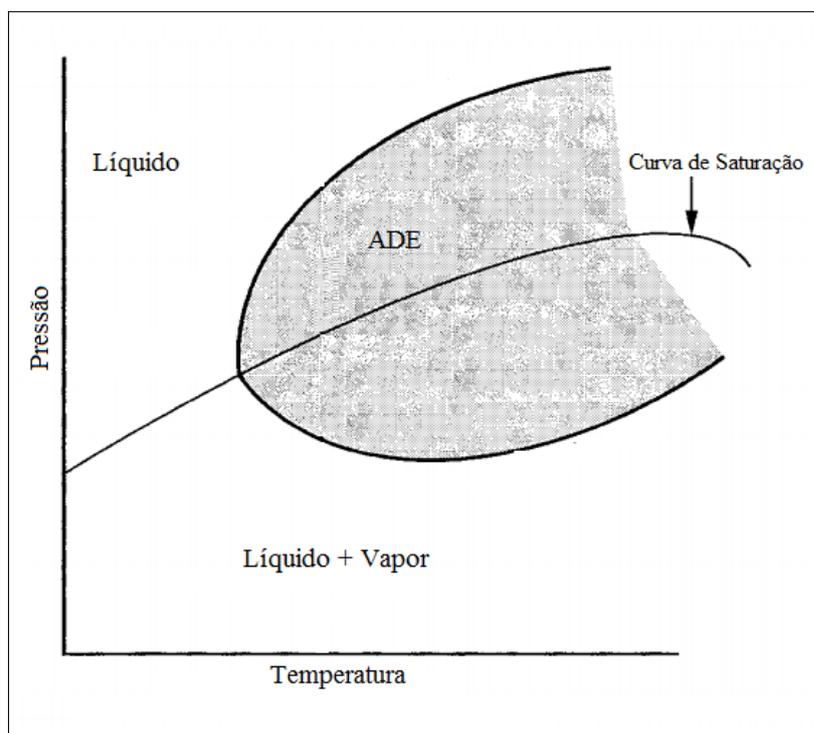


Fonte – Autor

2.3.2 Precipitação de asfaltenos

Asfaltenos podem precipitar de acordo com a variação de composição e condições de pressão e temperatura do sistema. Em operações de injeção de gás, por exemplo, o aumento da quantidade de hidrocarbonetos leves pode ocasionar a precipitação. Quanto a mudança de condições no sistema, a Figura 6 expõe a precipitação de asfaltenos considerando as variações em um diagrama de fases.

Figura 6 – Envelope de precipitação de asfaltenos



Fonte – Adaptado de Leontarits *et al.* (1994)

Analisando o envelope de precipitação, percebe-se que a variação da pressão pode ocasionar ou mitigar a deposição de asfaltenos. Antes de alcançar o envelope de deposição de asfaltenos, exposto na Figura 6 como *Asphaltene Deposition Envelope* (ADE), região onde ocorre a precipitação, a depleção de pressão do reservatório faz com que os volumes molares dos componentes leves aumentem. Nesse ponto, o óleo saturado inicia a precipitação e atinge o seu valor máximo quando chega na curva de saturação, visto que nesse ponto há a maior concentração de gás dissolvido. Abaixo do ponto de bolha, as frações mais voláteis começam a se separar do óleo e a diminuição contínua da pressão faz com que a fração de asfaltenos volte a ser dissolvida.

2.4 Equilíbrio líquido-líquido

Quando duas fases entram em contato, inicia-se um fenômeno de troca de constituintes modificando suas composições. Quando esse parâmetro se torna constante, é assumido que foi atingido um equilíbrio termodinâmico. A composição final é dependente de variáveis como pressão, temperatura, natureza química e concentrações das substâncias na mistura. O estudo deste fenômeno tem como objetivo estabelecer relações entre essas propriedades (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

A precipitação de asfaltenos é modelada assumindo um equilíbrio líquido-líquido entre uma fase leve, rica em solventes, e uma fase pesada, rica em asfaltenos. Mudanças nas composições de solventes, por exemplo, podem alterar este equilíbrio. Como discutido na Seção 2.3, a adição de n-heptano, solvente apolar, proporciona a precipitação de asfaleno. Analisando o equilíbrio, entende-se que a adição de n-heptano proporciona uma diminuição da fração de asfaltenos na fase leve, que precipitam em uma fase pesada composta apenas por asfaltenos.

Para um componente em duas fases diferentes, o equilíbrio é atingido quando seus potenciais químicos são equivalentes. Esse parâmetro é definido como a fração molar da Energia Livre de Gibbs. Logo, para uma fase leve e uma fase pesada, sobrescritos 1 e 2, respectivamente, o componente π deve ter:

$$\mu_{\pi}^1 = \mu_{\pi}^2 \quad (2.3)$$

No entanto, esse parâmetro não apresenta um equivalente no mundo físico, sendo desejável expressar o potencial químico em termos de uma função auxiliar. Essa função é conhecida como fugacidade (f), a qual define a mudança isotérmica de componentes em qualquer tipo de sistema. A Eq. 2.3 pode ser reescrita como:

$$f_{\pi}^1 = f_{\pi}^2 \quad (2.4)$$

A partir dessa equação, o equilíbrio de fases pode ser estudado com maior facilidade a partir de um modelo termodinâmico.

2.5 Modelo de Solução Regular

Durante a precipitação, é desejável calcular o *onset*, definido como a concentração de solvente a qual a fração de precipitação, razão entre a massa de asfalto precipitada e a massa total de asfalto, equivale a 0,01% (THARANIVASAN *et al.*, 2009). O Modelo de Solução Regular tem como objetivo modelar o comportamento de fases de sistemas poliméricos, possibilitando o cálculo do *onset*. A principal suposição dessa teoria assume que não há mudança de volumes na mistura. Além disso, é assumido que a precipitação de asfaltenos é um processo reversível e que essa fração, em uma mistura não ideal, se comporta como macromoléculas capazes de se associarem.

Hirschberg *et al.* (1984) desenvolveu o primeiro modelo de previsão de precipitação de asfaltenos, combinando um equilíbrio líquido-vapor à teoria de Flory-Huggins para considerar a contribuição entrópica de diferentes tamanhos moleculares. Uma das principais suposições do modelo, assume que apenas asfaltenos particionam para a fase pesada. A teoria de Hirschberg foi então modificada por Cimino *et al.* (1995). A nova proposição levou em conta a presença de solventes na fase densa e negligenciou a presença de asfaltenos na fase leve. No entanto, essa abordagem permite apenas o cálculo do *onset* e não de sua precipitação.

O modelo implementado no presente trabalho, utiliza o equacionamento desenvolvido por Alboudwarej *et al.* (2003). A partir da definição de fugacidade para o equilíbrio líquido-líquido, obtém-se:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^o \quad (2.5)$$

Tal que γ é o coeficiente de atividade do componente e f^o é a sua fugacidade em condições padrão. Definindo razão de equilíbrio (K_i), como a razão entre as composições de um mesmo componente em fases diferentes e substituindo a Eq. 2.6 na Eq. 2.4, determina-se:

$$K_i^{1,2} = \frac{x_i}{y_i} = \left(\frac{\gamma_i^1}{\gamma_i^2} \right) \left(\frac{f_i^{o1}}{f_i^{o2}} \right) \quad (2.6)$$

Para condições de equilíbrio, os valores de fugacidade são equivalentes, logo:

$$K_i^{1,2} = \left(\frac{\gamma_i^1}{\gamma_i^2} \right) \quad (2.7)$$

De forma a calcular a razão de equilíbrio para obter as composições em cada fase, utiliza-se a definição de coeficiente de atividade em soluções regulares exposta em Prausnitz *et al.* (1999). O equacionamento considera que o parâmetro de interação binária entre os componentes da mistura é igual a zero, resultando em:

$$\ln(\gamma_i^1) = \left(\frac{v_i}{v_{m_1}}\right) + 1 - \frac{v_i}{v_{m_1}} + \frac{v_i}{RT}(\delta_i - \delta_{m_1})^2 \quad (2.8)$$

Os parâmetros v_i , δ_i , R e T são, respectivamente: volume molar, parâmetro de solubilidade, constante universal dos gases e temperatura do sistema. O subscrito m se refere ao parâmetro na mistura na determinada fase. Substituindo a Eq. 2.8 na Eq. 2.7:

$$K_i^{1,2} = \exp \left[\ln \left(\frac{v_i}{v_{m_1}} \right) - \ln \left(\frac{v_i}{v_{m_2}} \right) - \frac{v_i}{v_{m_1}} + \frac{v_i}{v_{m_2}} + \frac{v_i}{RT}(\delta_i - \delta_{m_1})^2 - \frac{v_i}{RT}(\delta_i - \delta_{m_2})^2 \right] \quad (2.9)$$

A partir de cálculos *flash*, as composições em cada fase são determinadas.

2.5.1 Parâmetro de Solubilidade

O parâmetro de solubilidade utilizado na Eq. 2.9 é definido como (HILDEBRAND; SCOTT, 1950):

$$\delta = \left(\frac{-E}{v} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Tal que E é a energia coesiva do líquido. Essa propriedade assume importância no Modelo de Solução Regular desenvolvido, visto que, em uma mistura, quanto mais próximos os valores de δ , maior a miscibilidade entre os componentes.

2.6 Equação de estado de Peng-Robinson

Durante o estudo do comportamento de fases, três propriedades são avaliadas: pressão, temperatura e volume. A partir da combinação de pelo menos dois desses parâmetros, o terceiro pode ser definido como apresentado na Eq. 2.11:

$$P_v = ZRT \quad (2.11)$$

Uma das limitações de utilizar o fator de compressibilidade (Z) é o fato de que esse parâmetro não é constante. Para utilizá-lo não é possível manipular numericamente a equação, sendo necessários gráficos de pressão, temperatura e volume. Uma das formas de avaliar o comportamento de fases do fluido é por meio de uma equação de estado. Uma das equações mais utilizadas para misturas de hidrocarbonetos é a equação cúbica de Peng-Robinson. Diferente da Eq. 2.11, essa formulação utiliza duas constantes empíricas para o cálculo das propriedades de uma mistura (MCCAIN, 1990).

As equações de estado semiempíricas determinam a pressão a partir de dois termos, um repulsivo (P_r) e um atrativo (P_a):

$$P = P_r + P_a \quad (2.12)$$

A equação de Peng e Robinson (1970) foi proposta com a finalidade de obter resultados mais consistentes nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor. A partir de dados para compostos C_1 a C_7 , Peng-Robinson modificou o termo atrativo da equação proposta por van der Waals, determinando valores mais precisos para a pressão de vapor:

$$P_a = -\frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.13)$$

$$P_r = \frac{RT}{v-b} \quad (2.14)$$

Tal que a e b são, respectivamente, parâmetros empíricos de atração molecular e correção de volume. A determinação desses dados é discutida com mais detalhes no Capítulo 3. Os parâmetros da equação de estado são funções das propriedades críticas e fator acêntrico de cada componente.

2.6.1 Propriedades críticas e fator acêntrico

Em diagramas de Pressão, Volume e Temperatura (PVT), o ponto crítico é definido como as condições as quais o líquido saturado e o vapor saturado são indistinguíveis. As pressões e temperaturas críticas definem o limite o qual gás e líquido podem coexistir no equilíbrio.

Para uma substância pura, por exemplo, é impossível liquefazer um gás aumentando a pressão do sistema quando o mesmo se encontra acima da temperatura crítica. Valores experimentais para várias substâncias são definidos na literatura. Para a implementação da equação de estado, é necessária uma determinação precisa destas propriedades, visto que pequenos erros podem ocasionar desvios consideráveis. Por essa razão, para o cálculo de pressão e temperatura críticas, é necessário utilizar correlações dentro das especificações as quais foram desenvolvidas.

O fator acêntrico (ω) é um parâmetro de correção para o cálculo do fator de atração molecular (a) de compostos mais pesados e complexos. O valor de ω não pode ser obtido experimentalmente, sendo calculado por correlações (RIAZI, 2005).

3 METODOLOGIA

Este tópico busca apresentar as principais etapas para a aplicação de um modelo termodinâmico capaz de prever a precipitação de asfaltenos. Para a modelagem do sistema, o presente trabalho considerou uma amostra de asfalto em uma solução de solventes (tolueno/n-heptano). As características do monômero de asfalto são descritas em Sabbagh *et al.* (2006) e as características dos solventes foram obtidas dos estudos de Powers *et al.* (2016). Os valores de massa molecular e densidade de cada componente da mistura são expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades dos solventes e monômero de asfalto

Componente	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (Kg/m ³)
n-heptano	100	661
Tolueno	92	866
Asfalto (monômero)	1800	1185

Para a aplicação do modelo, são necessários os valores de concentração, volume molar e parâmetro de solubilidade de cada componente. Uma equação de estado foi utilizada para o cálculo dos volumes molares, enquanto correlações foram utilizadas para cada parâmetro de solubilidade. As concentrações foram definidas arbitrariamente de forma que possibilitassem o cálculo de suas composições na mistura. Ao fim da caracterização, um Modelo de Solução Regular, com auxílio do método de Rachford-Rice, foi utilizado para determinar o equilíbrio líquido-líquido. O modelo termodinâmico foi implementado em planilha eletrônica no *Microsoft Excel* e a partir dos dados de entrada, foi possível realizar o cálculo do equilíbrio de fases e determinar a fração de precipitação.

3.1 Modelo de Solução Regular

O presente modelo assume um equilíbrio líquido-líquido entre uma fase pesada, rica em asfaltenos, e uma fase leve, rica em solventes. Assumindo uma razão de equilíbrio (K_i), definida como a razão entre a composição na fase pesada (x_i) e a composição na fase leve (y_i), temos para um dado componente i :

$$K_i = \frac{x_i}{y_i} \quad (3.1)$$

O Modelo de Solução Regular permite calcular o valor de K_i , com auxílio de cálculos *flash*, para a situação de equilíbrio. Dessa forma, definindo as composições de cada fase, é possível determinar a fração mássica de asfalto precipitada na mistura. O presente trabalho utiliza o equacionamento exposto na Seção 2.5, assumindo que, durante a precipitação, apenas asfaltos particionem para a fase pesada. Dados experimentais obtidos por Yarraton *et al.* (2011) reforçam essa suposição. O cálculo da razão de equilíbrio se reduz a:

$$K_i = \exp \left[\ln \left(\frac{v_i}{v_{m_1}} \right) + 1 - \frac{v_i}{v_{m_1}} + \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_{m_1})^2 \right] \quad (3.2)$$

O subscrito m_1 se refere as propriedades da mistura na fase leve.

3.2 Caracterização dos fluidos

O cálculo das razões de equilíbrio depende de uma caracterização das frações que compõem a mistura. Os parâmetros do tolueno e do n-heptano podem ser facilmente obtidos para utilização na Eq. 3.2 e por isso são considerados cada um como um componente da mistura. Amostras de asfalto se decompõem antes de chegarem ao seu ponto de ebulição e por esta razão, a fração de asfalto foi dividida em pseudocomponentes representativos calculados a partir da massa molecular do monômero e da massa molecular média associada.

3.2.1 Cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico

O presente trabalho utilizou uma equação de estado (PENG; ROBINSON, 1970) e uma regra de mistura para determinar os valores de volume molar necessários para o Modelo de Solução Regular. Os parâmetros da equação de estado são calculados por meio das propriedades críticas e fator acêntrico de cada fração.

As propriedades críticas são funções do ponto de ebulição (T_b) e são calculadas a partir da correlação desenvolvida por Riazi e Daubert (1987):

$$T_b = 3,76587 \left[e^{(3,7441 \times 10^{-3} M_w + 2,98404 SG - 4,25288 \times 10^{-3} M_w SG)} \right] M_w^{0,5369} SG^{-0,7276} \quad (3.3)$$

Tal que M_w é a massa molecular do componente e SG é a sua gravidade específica

definida como a razão entre a sua densidade (ρ_i) e a densidade da água (ρ_{H_2O}):

$$SG = \frac{\rho_i}{\rho_{H_2O}} \quad (3.4)$$

Objetivando resultados mais consistentes, um conjunto de correlações foi escolhido de forma que cada equação fosse utilizada dentro do seu alcance de aplicação. As correlações de propriedades críticas, expostas na Tabela 3, e a correlação de fator acêntrico são descritas por Riazi (2005).

Tabela 3 – Correlações de propriedades críticas

Componente	Correlação
n-heptano	Winn-Mobil
Tolueno	Tsunopoulos
Asfalteno (monômero)	Lee-Kessler

As Eqs. 3.5 e 3.6 são conhecidas como Método de Winn-Mobil para o cálculo de propriedades críticas. Comparando com os resultados obtidos por Sabbagh *et al.* (2006) esta correlação obteve os resultados mais próximos dos compostos saturados descritos no estudo. A temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) são calculadas da seguinte forma:

$$\ln(T_c) = -0,58799 + 4,2009T_b^{0,08615}SG^{0,04614} \quad (3.5)$$

$$P_c = 6,148341 \times 10^7 T_b^{-2,3177} SG^{2,4853} \quad (3.6)$$

As correlações de Tsunopoulos, Eqs. 3.7 e 3.8, foram desenvolvidas para previsão de propriedades críticas de frações ricas em compostos aromáticos, apresentando erros entre 0,7% e 3,5%.

$$\log_{10}(T_c) = 1,20016 + 0,61954 \log_{10}(T_b) + 0,48261 \log_{10}(SG) + 0,67365 [\log_{10}(SG)]^2 \quad (3.7)$$

$$\log_{10}(P_c) = 7,37498 - 2,15833 \log_{10}(T_b) + 3,35417 \log_{10}(SG) + 5,64019 [\log_{10}(SG)]^2 \quad (3.8)$$

As equações propostas por Kesler e Lee são recomendadas para frações com alto peso molecular, entre compostos do tipo C_5 e C_{50} . Estas correlações foram utilizadas para o cálculo das propriedades críticas do monômero de asfaltenos e são obtidas da seguinte forma:

$$T_c = 189,8 + 450,6SG + (0,4244 + 0,1174SG)T_b + (0,1441 - 1,0069SG) \left(\frac{10^5}{T_b} \right) \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \ln(P_c) = & 5,689 - \left(0,43639 + \frac{4,1216}{SG} + \frac{0,21343}{SG^2} \right) 10^{-3}T_b \\ & + \left(0,47579 + \frac{1,182}{SG} + \frac{1,5302}{SG^2} \right) 10^{-6}T_b^2 - \left(2,4505 + \frac{9,9099}{SG^2} \right) 10^{-10}T_b \end{aligned} \quad (3.10)$$

Com as propriedades críticas definidas, calcula-se o fator acêntrico (ω) de cada pseudocomponente. O método de Edmister para foi escolhido o cálculo:

$$\omega = \left(\frac{3}{7} \right) \left(\frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \right) \left[\log_{10} \left(\frac{P_c}{1,01325} \right) \right] - 1 \quad (3.11)$$

O subscrito r se refere a propriedade reduzida, sendo definida como a razão entre a temperatura de um dado componente e sua temperatura crítica. No caso, a temperatura reduzida no ponto de ebulição é dada por:

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (3.12)$$

3.2.2 Fracionamento do asfalto

A precipitação de asfaltenos não é caracterizada de forma adequada quando se considera apenas um único componente (ZUO *et al.*, 2010). Para representar o asfalto, foi utilizada uma função de distribuição Gamma de três parâmetros (Eq. 3.13). Esta correlação probabilística expressa a fração molar como uma função contínua da massa molecular, possibilitando a divisão da fração de asfalto em pseudocomponentes representativos (WHITSON *et al.*, 1990).

$$p(M_w) = \frac{(M_w - M_m)^{\alpha-1} e^{-\frac{(M_w - M_m)}{\beta}}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (3.13)$$

Na Eq. 3.13, $p(Mw)$ é definido como função de densidade de probabilidade, α é o parâmetro que define a forma da distribuição e M_m é a massa molecular do monômero de asfalteno. O parâmetro β é definido por:

$$\beta = \frac{M_{avg} - M_m}{\alpha} \quad (3.14)$$

Onde M_{avg} , descrito como a massa molecular média associada, é um parâmetro ajustável do modelo. O valor de α proposto por Tharanivasan *et al.* (2009) igual a 3,5 oferece um bom ajuste às frações de asfalteno. A mistura é discretizada em n componentes, com uma variação de massa igual a ΔMw , permitindo integrar a Eq. 3.12 de forma a encontrar a fração mássica de cada pseudocomponente (POWERS, 2014):

$$wt\%_i = \frac{\int_{M_{w_i}}^{M_{w_{i+1}}} p(Mw) dMw}{\int_{M_{w_i}}^{M_{w_n}} p(Mw) dMw} \quad (3.15)$$

Como descrito em Sabbagh *et al.* (2006), o presente modelo discretizou a mistura em 30 pseudocomponentes para aumentar a precisão do cálculo de precipitação. O número de mols de asfalteno pode ser calculado a partir da Eq. 3.15 com os valores de concentração. Conhecendo a composição molar do asfalteno, um valor ΔMw é definido para que a massa molecular aparente da mistura se igualasse a massa molecular média associada utilizada na Função Gamma.

Barrera (2012) mediu a densidade de asfaltenos e outras frações de óleo pesado, encontrando dados de densidade em função de massa molecular. Utilizando parâmetros médios, obteve a seguinte correlação para asfaltenos:

$$\rho = 1100 + 100 \left[1 - \exp \left(-\frac{Mw}{3850} \right) \right] \quad (3.16)$$

Para o cálculo do ponto de ebulição normal de cada um dos pseudocomponentes derivados do asfalteno, recomenda-se a utilização da correlação de Søreide devido ao alto valor de densidade e massa molecular destas frações (WHITSON; BRULÉ, 2000):

$$T_b = 1928,3 - (1,696 \times 10^5) M_w^{-0,03522} S G^{3,266} \exp[-(4,922 \times 10^{-3}) M_w] - 4,785 S G + (3,462 \times 10^{-3}) M_w S G \quad (3.17)$$

As propriedades críticas e o fator acêntrico dos pseudocomponentes do asfalto são igualmente calculados pelas correlações de Lee-Kesler e Edmister. Com estes dados, é possível calcular o restante dos parâmetros necessários para a implementação da equação de estado. A Tabela 4 expõe um resumo de todas as correlações utilizadas para a caracterização dos componentes da mistura.

Tabela 4 – Correlações utilizadas para caracterização de solventes e asfaltenos

Componente	T_b	Propriedades críticas	Fator Acêntrico
n-heptano	Riazi-Daubert	Winn-Mobil	Edmister
Tolueno	Riazi-Daubert	Tsunopoulos	Edmister
Asfalto (monômero)	Riazi-Daubert	Lee-Kesler	Edmister
Asfalto (particionado)	Soreide	Lee-Kesler	Edmister

3.2.3 Equação de estado e cálculo do volume molar

Propriedades termodinâmicas podem ser calculadas por meio de uma equação de estado a partir de um conjunto de parâmetros como temperatura, pressão e volume. O presente trabalho utiliza a equação de Peng e Robinson (1970) para modelar o comportamento de fases do fluido:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.18)$$

Onde a , b e c são parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson, calculados pelas seguintes equações:

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} [1 + c_i (1 - T_{ri}^{0,5})]^2 \quad (3.19)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.20)$$

$$c_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.21)$$

Onde T_{ri} é a temperatura reduzida do componente i , calculada analogamente a Eq. 3.12. Os parâmetros de Peng-Robinson para os pseudocomponentes de asfalto podem ser obtidos utilizando um método de contribuição mássica. Um parâmetro de agregação (r_i) é definido para cada massa molecular obtida na discretização da Distribuição Gamma (AKBARZADEH *et al.*, 2005):

$$r_i = \frac{Mw_i}{M_m} \quad (3.22)$$

A partir da Eq. 3.22, é possível calcular os parâmetros da equação de estado para as frações particionadas de asfalto:

$$a_i = r_i^2 a_m \quad (3.23)$$

$$b_i = r_i b_m \quad (3.24)$$

Tal que a_m e b_m são os valores determinados para o monômero.

Para determinar os volumes molares de cada fração da mistura, utiliza-se o procedimento exposto em Peng e Robinson (1970), o qual define os parâmetros A , B e Z como:

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (3.25)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (3.26)$$

$$Z_i = \frac{PV}{RT} \quad (3.27)$$

A partir destes parâmetros, a equação de estado pode ser reescrita como:

$$Z_i^3 - (1 - B_i)Z_i^2 + (A - 3B_i^2 - 2B_i)Z_i - (A_i B_i - B_i^2 - B_i^3) = 0 \quad (3.28)$$

A Eq. 3.28 é uma expressão cúbica e um método numérico pode ser utilizado para encontrar suas raízes. Em regiões bifásicas, a equação terá três raízes, sendo a de menor valor correspondente à fase líquida, a de maior valor correspondente à fase gasosa e a raiz intermediária não apresenta significado físico.

Para o volume molar total, uma regra de misturas é aplicada. A partir das concentrações, a composição molar é calculada e parâmetros da equação de estado são definidos:

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad (3.29)$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^n y_i y_j b_i \quad (3.30)$$

Onde:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0,5} \quad (3.31)$$

Apesar do asfalteno que precipita na fase leve ter propriedades semelhantes ao asfalteno remanescente na fase densa, estas frações apresentam parâmetros de interação binária (k_{ij}) diferenciados (NGHIEM *et al.*, 1998). O parâmetro de interação binário é calculado pela seguinte correlação (AGRAWAL, 2012):

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{2\sqrt{Tc_i Tc_j}}{Tc_i + Tc_j} \right)^\theta \quad (3.32)$$

Onde o termo θ na Eq. 3.32 é um parâmetro ajustável do modelo. Cada pseudocomponente apresenta um valor de θ específico, então, para simplificar o modelo, apenas o valor do exponencial de interação entre n-heptano e asfaltenos foi definido, enquanto todos outros foram fixados em zero. Para o cálculo do volume molar da mistura, utiliza-se o mesmo procedimento exposto na Eq. 3.28.

Visto que o Modelo de Solução Regular utiliza apenas as propriedades na fase leve, os valores de fração molar utilizados na regra de mistura se referem a essa mesma fase.

3.2.4 Parâmetro de solubilidade

Os parâmetros de solubilidade de cada componente são calculados por meio de correlações empíricas, tanto para o asfalteno quanto para os solventes. Hirschberg *et al.* (1984) estudou o parâmetro de solubilidade do asfalteno, desenvolvendo correlação dependente apenas da temperatura. Buscando inserir parâmetros ajustáveis no processo, equações mais recentes foram utilizadas. Barrera (2012) desenvolveu uma correlação para o cálculo das frações de asfalteno a partir de ajustes baseados em dados experimentais:

$$\delta_i = [A(T)\rho_a(cM_w^{0,0495})]^{0,5} \quad (3.33)$$

Tal que ρ_a é a densidade do asfalteno, calculado pela Eq. 3.16, M_w a massa molecular da fração e c é um parâmetro ajustável, com recomendação de valores entre 0,643 e 0,665. O termo $A(T)$ é calculado em função da temperatura:

$$A(T) = 0,579 - 0,00075T \quad (3.34)$$

Para os solventes, a formulação desenvolvida por Yang *et al.* (1999) foi utilizada. A correlação determina o parâmetro de solubilidade em função das temperaturas de ebulição, massa molecular e gravidade específica:

$$\delta = 0,500765(T_b)^{0,982382} \left(\frac{SG}{M_w} \right)^{0,48272} \quad (3.35)$$

Para os solventes utilizados neste modelo, n-heptano e tolueno, a correlação obteve, respectivamente, erros absolutos de 0,54% e 0,44%.

O valor do parâmetro de solubilidade da mistura a ser utilizado no Modelo de Solução Regular é dado por:

$$\delta_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \delta_i \quad (3.36)$$

Onde a fração volumétrica ϕ_i é calculada da seguinte forma:

$$\phi_i = \frac{y_i v_i}{v_{mix}} \quad (3.37)$$

3.3 Método de Rachford-Rice

O equilíbrio líquido-líquido busca definir as frações molares de cada componente nas fases leve e pesada, desconhecidas à medida que se alteram as quantidades de n-heptano na mistura. Inicialmente, utiliza-se o método de Rachford-Rice, o qual desenvolve o balanço de massa em torno de cada pseudocomponente resultando em um conjunto de equações para encontrar os valores y_i e x_i (HEIDEMANN; MICHELSEN, 1995):

$$y_i = \frac{z_i}{1 + A(K_i - 1)} \quad (3.38)$$

$$x_i = y_i K_i \quad (3.39)$$

Tal que A é a fração de asfaltenos na mistura, parâmetro inicialmente desconhecido. Para determinar as composições no equilíbrio, é necessário encontrar um valor de A que satisfaça a seguinte equação:

$$f(A) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + A(K_i - 1)} = 0 \quad (3.40)$$

A primeira etapa do método de Rachford-Rice consiste em estimar um valor para a razão de equilíbrio de cada pseudocomponente. Este procedimento se dá inicializando o valor de K_i a partir da Eq. 3.2 considerando a composição na fase leve igual à composição de alimentação da mistura (z_i). Devido a consideração que apenas asfaltenos particionam para a fase pesada, os valores de K_i do n-heptano e tolueno foram definidos como zero. A partir do primeiro conjunto de valores calculados para K_i , o valor de A é determinado e uma composição na fase leve é obtida e normalizada. Esta composição é atualizada e as razões de equilíbrio são novamente calculadas.

Os valores de composição começam a convergir e este método de substituição é repetido até que uma função objetivo seja satisfeita:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n |y_i - y_i'| < 10^{-15} \quad (3.41)$$

Tal que y_i' é o valor da composição obtida na substituição anterior e y_i o novo valor a ser atualizado. A partir da suposição que apenas asfaltenos particionam para a fase pesada, a composição x_i no equilíbrio é obtida e é determinada a fração mássica de asfalto precipitada.

Para testar a consistência do modelo, avalia-se o erro relativo entre dados experimentais de precipitação e os dados obtidos pelo modelo em relação aos dados experimentais.

3.4 Aplicação do modelo em planilha eletrônica

De forma a simplificar o entendimento da metodologia, a planilha eletrônica desenvolvida para o cálculo do comportamento de fases é exposta nessa seção e uma situação exemplo é resolvida para ilustrar os cálculos apresentados.

O modelo foi implementado no *Microsoft Excel*, com auxílio das funções presentes no *software*. A interface de trabalho é dividida em 4 *worksheets*: *Fraction Properties*, onde os parâmetros de entrada são determinados e as propriedades de cada componente da mistura são calculadas; *Distribution Function*, onde a distribuição mássica de asfaltenos é definida; *EoS-Mixture Parameters*, a qual determina os parâmetros de mistura para a equação de estado; e *L-L Equilibrium*, onde os cálculos para o equilíbrio de fases são realizados.

Considerando uma mistura de 10 g de asfalto por litro de solvente em uma mistura de 10 mL de n-heptano e tolueno, sob condições de pressão e temperatura em 1 bar e 300 K, deseja-se calcular a fração de precipitação para uma mistura com 80% de n-heptano e 20% de tolueno. Na planilha *Fraction Properties* (Figura 7), as frações molares de solventes são calculadas a partir dos valores de densidade e massa molecular e a fração molar de asfalto a partir do volume da mistura de solventes e da massa molecular média.

Figura 7 – Parâmetros de entrada e cálculo de propriedades

INPUT DATA		Mixture Volume (ml)		
Temperature (K)	300	10		
Pressure (bar)	1			
Composition (Light Phase)		Asphaltene (g/mL)	n-heptane (V. Fraction)	Toluene (V. Fraction)
n-heptane (%mols)	0,7404698	0,01	0,8	0,2
Toluene (%mols)	0,2591	Moles		
Resins (%mols)	0,0000	2,85714E-05	5,16E-02	1,81E-02
Asphaltenes (%mols)	0,000381	Mole Fraction		
%Precipitation	0,107786538	0,000409665	0,740448318	0,259142017

1. Maltenes + Asphaltene Monomer Properties					
	Molecular Weight (g/mol)	Density (kg/m ³)	Specific Gravity	Correlation - Tb	Normal Boiling Point - Tb (K)
n-heptane	100	681	0,682	Riazi-Daubert	371,613
Toluene	92	866	0,867	Riazi-Daubert	374,887
Resins	1040	1040	1,041	Riazi-Daubert	1002,460
Asphaltene (monomer)	1800	1185	1,186	Riazi-Daubert	1191,575

2. Asphaltene Properties + Distribution Function Parameters			
Average Molar Mass	Beta	Alfa	Number of Pseudocomponents
3500	485,7142857	3,5	30

Fonte – Autor.

De forma a obter resultados de precipitação mais precisos, uma distribuição mássica de pseudocomponentes de asfalto é definida. Na planilha *Distribution Function* (Figura 8), valores crescentes de massa molecular são definidos a partir de um ΔM_w arbitrário. A coluna $P(M_w)$ calcula a Função de Distribuição Gamma (Eq. 3.13) a partir da função GAMMA.DIST do *Excel*. A partir dos valores de densidade de probabilidade as frações mássicas, o número de mols e as frações molares dos pseudocomponentes são determinados.

Com os valores de massa molecular e fração molar, é possível determinar uma massa molecular aparente para essa mistura. O valor de ΔM_w é alterado com o auxílio da ferramenta *Solver* com a finalidade de igualar o valor de massa molecular aparente da mistura ao valor de massa molecular associada utilizada na Distribuição Gamma.

Figura 8 – Planilha para distribuição mássica de asfaltenos

ΔM_w					
398,64					
Gamma Function Distribution Calculation + Gaussian Quadrature Method					
Mw (g/mol)	Molecular Weight x Molar Fraction	Molar Fraction (xi)	N mols	wt%	P(mw)
1800,000	0,000	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
2198,645	80,487	3,66E-02	1,05E-06	2,30E-02	2,30E-02
2597,289	417,734	1,61E-01	4,60E-06	1,19E-01	1,42E-01
2995,934	659,635	2,20E-01	6,29E-06	1,88E-01	3,31E-01
3394,579	678,143	2,00E-01	5,71E-06	1,94E-01	5,25E-01
3793,224	562,686	1,48E-01	4,24E-06	1,61E-01	6,85E-01
4191,868	410,765	9,80E-02	2,80E-06	1,17E-01	8,03E-01
4590,513	275,403	6,00E-02	1,71E-06	7,87E-02	8,81E-01
4989,158	173,788	3,48E-02	9,95E-07	4,97E-02	9,31E-01
5387,802	104,801	1,95E-02	5,56E-07	2,99E-02	9,61E-01
5786,447	61,012	1,05E-02	3,01E-07	1,74E-02	9,78E-01
6185,092	34,534	5,58E-03	1,60E-07	9,87E-03	9,88E-01
6583,737	19,102	2,90E-03	8,29E-08	5,46E-03	9,94E-01
6982,381	10,366	1,48E-03	4,24E-08	2,96E-03	9,97E-01
7381,026	5,535	7,50E-04	2,14E-08	1,58E-03	9,98E-01
7779,671	2,915	3,75E-04	1,07E-08	8,33E-04	9,99E-01
8178,315	1,516	1,85E-04	5,30E-09	4,33E-04	1,00E+00
8576,960	7,81E-01	9,10E-05	2,60E-09	2,23E-04	1,00E+00
8975,605	3,98E-01	4,44E-05	1,27E-09	1,14E-04	1,00E+00
9374,249	2,02E-01	2,15E-05	6,14E-10	5,76E-05	1,00E+00
9772,894	1,01E-01	1,04E-05	2,96E-10	2,89E-05	1,00E+00
10171,539	5,05E-02	4,96E-06	1,42E-10	1,44E-05	1,00E+00
10570,184	2,50E-02	2,37E-06	6,77E-11	7,15E-06	1,00E+00
10968,828	1,24E-02	1,13E-06	3,22E-11	3,53E-06	1,00E+00
11367,473	6,06E-03	5,33E-07	1,52E-11	1,73E-06	1,00E+00
11766,118	2,96E-03	2,52E-07	7,19E-12	8,46E-07	1,00E+00
12164,762	1,44E-03	1,18E-07	3,38E-12	4,12E-07	1,00E+00
12563,407	6,98E-04	5,56E-08	1,59E-12	2,00E-07	1,00E+00
12962,052	3,37E-04	2,60E-08	7,43E-13	9,63E-08	1,00E+00
13360,697	1,62E-04	1,21E-08	3,47E-13	4,64E-08	1,00E+00
13759,341	7,79E-05	5,66E-09	1,62E-13	2,23E-08	1,00E+00
	3500,0	1,000	2,86E-05	1,000	

Fonte – Autor.

Com a determinação das propriedades dos componentes, a regra de mistura é aplicada na planilha *EoS-Mixture Parameters* a partir das frações molares da fase leve, as quais são inicialmente desconhecidas.

A planilha *L-L Equilibrium* calcula o volume molar e o parâmetro de solubilidade para cada componente e, a partir destes valores, utilizando a fração molar de alimentação como a primeira estimativa para a composição da fase leve, determinam-se as razões de equilíbrio com auxílio do método de Rachford-Rice. Utiliza-se o *Solver* para encontrar um valor de A que satisfaça a condição $f(A)$ igual a zero. A Figura 9 expõe os resultados obtidos para a primeira iteração do cálculo *flash*, a qual determina novos valores de composição para as duas fases. Com auxílio de um *Macro*, o novo valor de y_i é normalizado e utilizado para o cálculo das razões de equilíbrio. O procedimento é então repetido de forma que a composição na fase leve comece a convergir, satisfazendo a Eq. 3.41.

Figura 9 – Planilha para o método de Rachford-Rice

A		%Precip		Solve
2,90E-05		1,08E-01		
Rachford-Rice				
	Ki	F(asf)	yi (Light Phase)	xi (Heavy Phase)
n-heptane	0,00E+00	-7,40E-01	7,40E-01	0,00E+00
Toluene	0,00E+00	-2,59E-01	2,59E-01	0,00E+00
Resins	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PC 1	4,31E+00	4,96E-05	1,50E-05	6,46E-05
PC 2	9,78E+00	5,78E-04	6,59E-05	6,44E-04
PC 3	2,66E+01	2,31E-03	9,01E-05	2,40E-03
PC 4	8,55E+01	6,90E-03	8,16E-05	6,98E-03
PC 5	3,18E+02	1,91E-02	6,02E-05	1,91E-02
PC 6	1,35E+03	5,21E-02	3,86E-05	5,21E-02
PC 7	6,44E+03	1,33E-01	2,07E-05	1,33E-01
PC 8	3,42E+04	2,45E-01	7,16E-06	2,45E-01
PC 9	2,00E+05	2,34E-01	1,17E-06	2,34E-01
PC 10	1,27E+06	1,45E-01	1,14E-07	1,45E-01
PC 11	8,74E+06	7,84E-02	8,97E-09	7,84E-02
PC 12	6,45E+07	4,09E-02	6,34E-10	4,09E-02
PC 13	5,06E+08	2,09E-02	4,13E-11	2,09E-02
PC 14	4,22E+09	1,06E-02	2,51E-12	1,06E-02
PC 15	3,70E+10	5,28E-03	1,43E-13	5,28E-03
PC 16	3,40E+11	2,62E-03	7,69E-15	2,62E-03
PC 17	3,27E+12	1,28E-03	3,92E-16	1,28E-03
PC 18	3,28E+13	6,26E-04	1,91E-17	6,26E-04
PC 19	3,42E+14	3,03E-04	8,87E-19	3,03E-04
PC 20	3,69E+15	1,46E-04	3,96E-20	1,46E-04
PC 21	4,11E+16	7,00E-05	1,70E-21	7,00E-05
PC 22	4,73E+17	3,34E-05	7,06E-23	3,34E-05
PC 23	5,61E+18	1,59E-05	2,83E-24	1,59E-05
PC 24	6,83E+19	7,52E-06	1,10E-25	7,52E-06
PC 25	8,56E+20	3,55E-06	4,15E-27	3,55E-06
PC 26	1,10E+22	1,67E-06	1,52E-28	1,67E-06
PC 27	1,45E+23	7,84E-07	5,42E-30	7,84E-07
PC 28	1,95E+24	3,67E-07	1,88E-31	3,67E-07
PC 29	2,70E+25	1,71E-07	6,36E-33	1,71E-07
PC 30	3,80E+26	7,99E-08	2,10E-34	7,99E-08
		0,00E+00	1,000	1,000

Fonte – Autor.

A Figura 10 expõe os resultados do cálculo *flash* para as condições de equilíbrio, obtendo uma fração de precipitação equivalente a 10,78%.

Figura 10 – Resultados de composição para condição de equilíbrio

A		%Precip		
2,90E-05		10,78%	Solve	
Rachford-Rice				
	Ki	F(asf)	yi (Light Phase)	xi (Heavy Phase)
n-heptane	0,00E+00	-7,40E-01	7,40E-01	0,00E+00
Toluene	0,00E+00	-2,59E-01	2,59E-01	0,00E+00
Resins	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PC 1	4,31E+00	4,96E-05	1,50E-05	6,46E-05
PC 2	9,78E+00	5,78E-04	6,59E-05	6,44E-04
PC 3	2,66E+01	2,31E-03	9,01E-05	2,40E-03
PC 4	8,55E+01	6,90E-03	8,16E-05	6,98E-03
PC 5	3,18E+02	1,91E-02	6,02E-05	1,92E-02
PC 6	1,35E+03	5,21E-02	3,86E-05	5,21E-02
PC 7	6,45E+03	1,33E-01	2,07E-05	1,33E-01
PC 8	3,42E+04	2,45E-01	7,16E-06	2,45E-01
PC 9	2,00E+05	2,34E-01	1,17E-06	2,34E-01
PC 10	1,27E+06	1,45E-01	1,14E-07	1,45E-01
PC 11	8,75E+06	7,85E-02	8,96E-09	7,85E-02
PC 12	6,45E+07	4,09E-02	6,34E-10	4,09E-02
PC 13	5,07E+08	2,09E-02	4,13E-11	2,09E-02
PC 14	4,22E+09	1,06E-02	2,51E-12	1,06E-02
PC 15	3,70E+10	5,28E-03	1,43E-13	5,28E-03
PC 16	3,41E+11	2,62E-03	7,68E-15	2,62E-03
PC 17	3,28E+12	1,28E-03	3,92E-16	1,28E-03
PC 18	3,29E+13	6,26E-04	1,90E-17	6,26E-04
PC 19	3,42E+14	3,03E-04	8,86E-19	3,03E-04
PC 20	3,69E+15	1,46E-04	3,96E-20	1,46E-04
PC 21	4,12E+16	7,00E-05	1,70E-21	7,00E-05
PC 22	4,74E+17	3,34E-05	7,05E-23	3,34E-05
PC 23	5,62E+18	1,59E-05	2,83E-24	1,59E-05
PC 24	6,85E+19	7,52E-06	1,10E-25	7,52E-06
PC 25	8,58E+20	3,55E-06	4,14E-27	3,55E-06
PC 26	1,10E+22	1,67E-06	1,52E-28	1,67E-06
PC 27	1,45E+23	7,84E-07	5,40E-30	7,84E-07
PC 28	1,96E+24	3,67E-07	1,87E-31	3,67E-07
PC 29	2,70E+25	1,71E-07	6,34E-33	1,71E-07
PC 30	3,81E+26	7,98E-08	2,09E-34	7,98E-08
		0,00E+00	1,000	1,000

Fonte – Autor.

4 RESULTADOS

Buscando implementar o Modelo de Solução Regular e testar sua consistência, as frações que compõem a mistura de asfalto e solventes devem ser devidamente caracterizadas. Algumas das correlações expostas no Capítulo 3 foram desenvolvidas em temperaturas e em pressões fixas e, por esta razão, foram definidos os valores de 300 K e 1 bar para o sistema.

As propriedades calculadas para o tolueno e o n-heptano foram obtidas por meio de correlações e são expostas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades do tolueno e n-heptano.

Componente	M_w (g/mol)	v_i (L/mol)	δ_i (MPa ^{0,5})
n-heptano	100	0,155	15,12
Tolueno	92	0,111	17,82

A confiabilidade do modelo deve ser testada realizando um ajuste de curvas de precipitação, no entanto, é recomendável avaliar a sensibilidade do mesmo em relação aos parâmetros de entrada. A partir dessa análise, o ajuste pode ser facilitado com o entendimento das variações das razões de equilíbrio. Para comparação, parâmetros foram definidos e uma curva de precipitação foi calculada. Como base, a concentração de asfaltos na mistura foi definida como 10 g/L em uma mistura de 10 mL de solvente e o parâmetro de interação binária da equação de estado foi definido como 0.

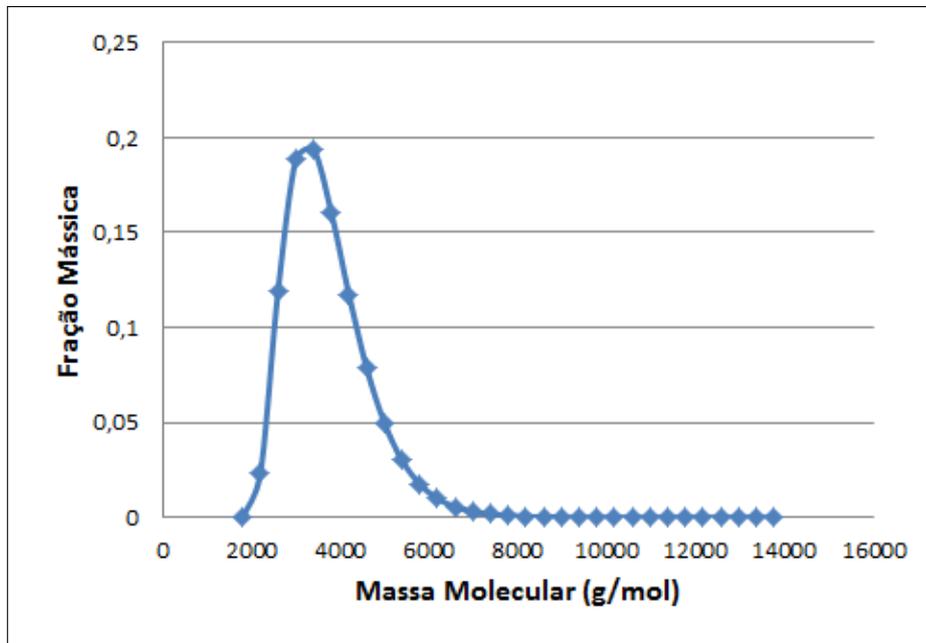
Como as características do asfalto variam de acordo com a sua origem, um conjunto de parâmetros base foi igualmente definido para o cálculo da sua distribuição mássica. Os valores expostos na Tabela 6 são implementados na Função de Distribuição Gamma e resultam uma série de frações representativas (Figura 11).

Tabela 6 – Parâmetros de entrada da Distribuição Gamma.

Parâmetro	Valor
M_{avg}	3500
α	3,5
c	0,643

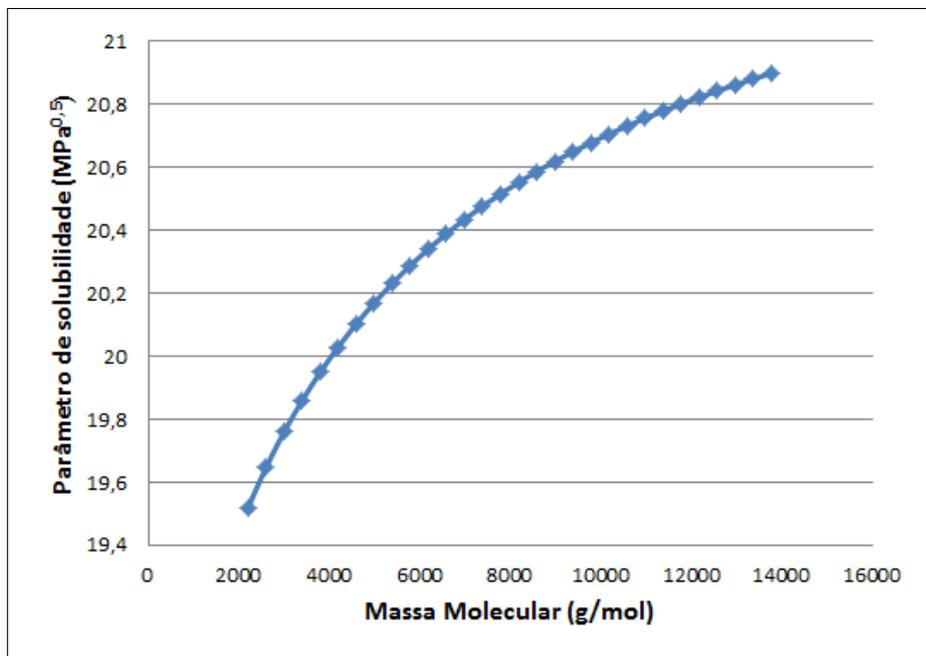
A partir da massa molecular dos 30 pseudocomponentes, os parâmetros de solubilidade foram calculados a partir da Eq. 3.33. A Figura 12 expõe um gráfico dos valores de δ em função da massa molecular das frações de asfalto.

Figura 11 – Distribuição mássica do asfalto base



Fonte – Autor.

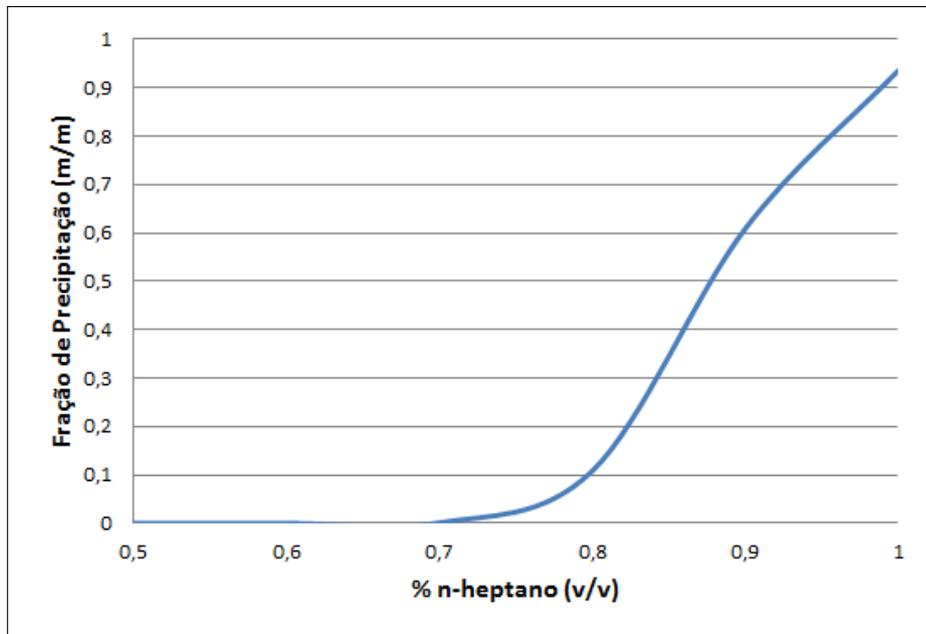
Figura 12 – Parâmetro de solubilidade das frações de asfalto



Fonte – Autor.

Variando a fração volumétrica de n-heptano na mistura, foi possível construir a curva de precipitação para os parâmetros base (Figura 13).

Figura 13 – Curva de precipitação para os parâmetros base



Fonte – Autor.

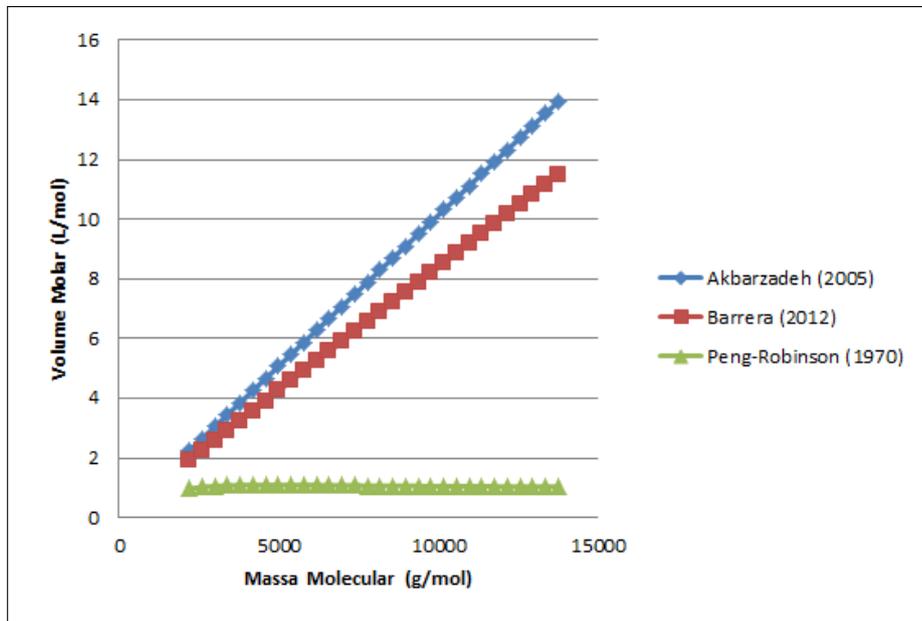
4.1 Volume molar do asfalteno

O volume molar do asfalteno poderia ser calculado pela razão entre a massa molecular e a densidade obtida pela correlação desenvolvida por Barrera (2012), no entanto, o presente trabalho determinou este parâmetro a partir de uma equação de estado. Para comparar a consistência dos métodos de obtenção de v_i , o cálculo foi realizado a partir da densidade, da equação de estado e do parâmetro de contribuição mássica (AKBARZADEH *et al.*, 2005).

A Figura 14 expõe os resultados dessa análise. Em baixos valores de massa molecular, o método de cálculo pelo r_i apresenta resultados próximos ao do cálculo pela densidade e acabam divergindo com o aumento de M_w . Essa divergência pode ter sido ocasionada pelo próprio método e pela utilização do método numérico para o cálculo do volume molar.

A equação de estado (PENG; ROBINSON, 1970) não obteve resultados próximos da realidade. A correlação de Peng-Robinson foi desenvolvida para compostos leves e por isso apresenta desvios para frações de asfalteno com alta massa molecular.

Figura 14 – Volume molar do asfalteno calculado por diferentes métodos



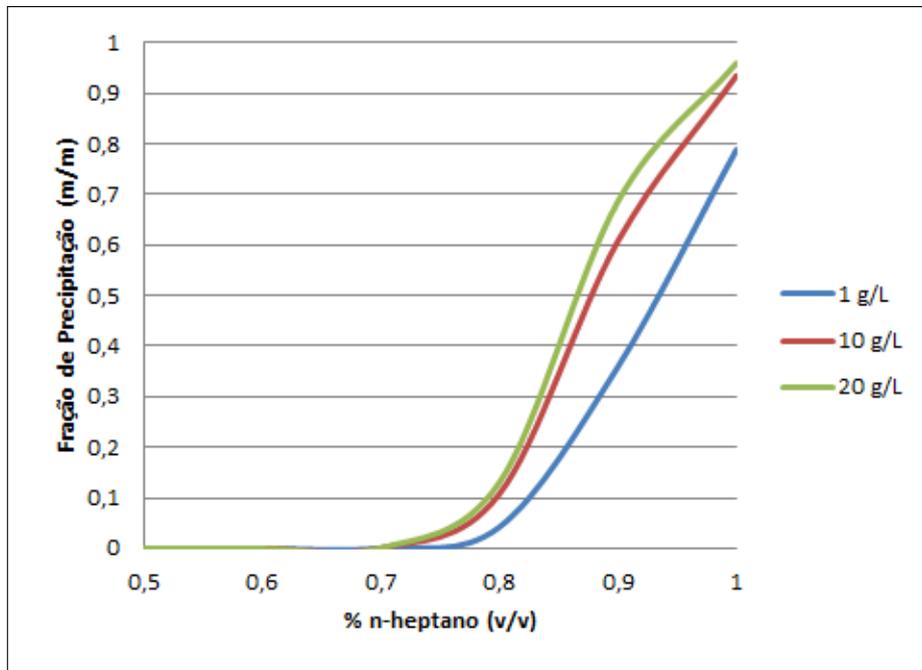
Fonte – Autor.

4.2 Efeitos da variação de concentração

Para avaliar o efeito da concentração na precipitação de asfaltenos, este parâmetro foi variado em uma mistura de 10 mL de solventes. Apesar da distribuição mássica ser equivalente à distribuição exposta na Figura 11, a variação da concentração de asfalteno altera sua fração molar na mistura. Devido a influência das frações mais pesadas no Modelo de Solução Regular, o aumento de y_i ocasiona um acréscimo nos valores do volume molar e do parâmetro de solubilidade da mistura, o que proporciona uma maior fração de precipitação de asfaltenos. Analisando o δ_{m_1} , é possível perceber que quanto mais próximo do valor de δ_i para os asfaltenos, mais estável a mistura se torna. Além disso, é importante ressaltar que o *onset* de precipitação exige um maior volume de n-heptano para menores concentrações.

A Figura 15 mostra o efeito da variação da concentração de asfalteno sob as curvas de precipitação para os valores de 1, 10 e 20 g/L.

Figura 15 – Curvas de precipitação de asfalto com variação de concentração



Fonte – Autor.

4.3 Efeitos da variação da massa molecular média do asfalto

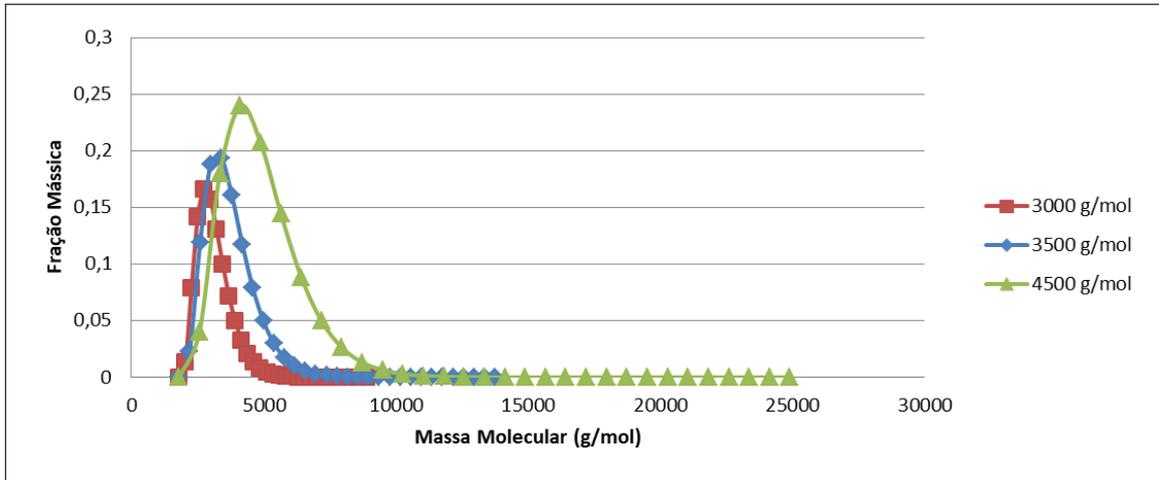
A massa molecular média é um parâmetro intrínseco a amostra de asfalto a ser estudada. Diferente da concentração, esta propriedade não pode ser variada experimentalmente, já que é dependente das frações que a compõem. Para avaliar o efeito da massa sob a precipitação, duas curvas de distribuição foram geradas a partir dos valores de 3000 e 4500 g/mol. As distribuições que apresentam menor massa molecular média tendem a apresentar frações mais leves e mais solúveis.

Em comparação com a Figura 11, as distribuições expostas nas Figura 16, apesar de apresentarem a mesma forma, pois foram geradas a partir do mesmo valor de α , resultam em diferentes picos de fração mássica e valores de massa molecular final. Essas duas variáveis tem um incremento com o aumento de M_{avg} . Semelhante ao que foi discutido na Seção 4.2, a presença de frações mais pesadas também proporciona maiores valores de volume molar e de parâmetro de solubilidade.

Analisando as Eqs. 3.22 e 3.33, é possível notar que o valor de massa molecular é proporcional ao valor calculado destes parâmetros.

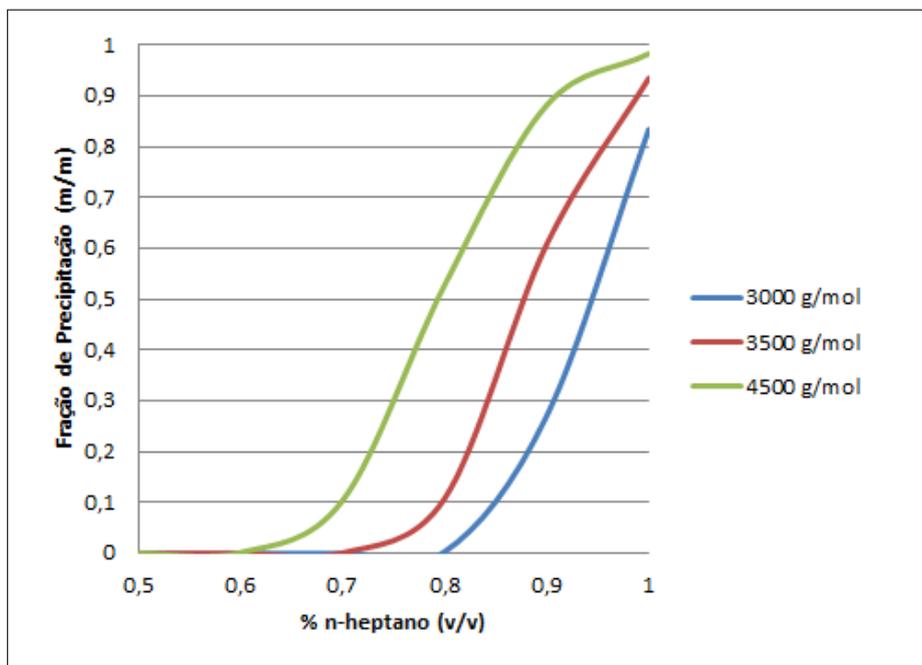
As curvas de precipitação geradas a partir das novas distribuições mássicas são expostas na Figura 17. Comparando com os valores obtidos para a massa molecular de 3500 g/mol, é possível constatar que este parâmetro exerce grande influência na precipitação.

Figura 16 – Distribuição mássica para diferentes valores de massa molecular



Fonte – Autor.

Figura 17 – Curvas de precipitação com variação da massa molecular média do asfalto



Fonte – Autor.

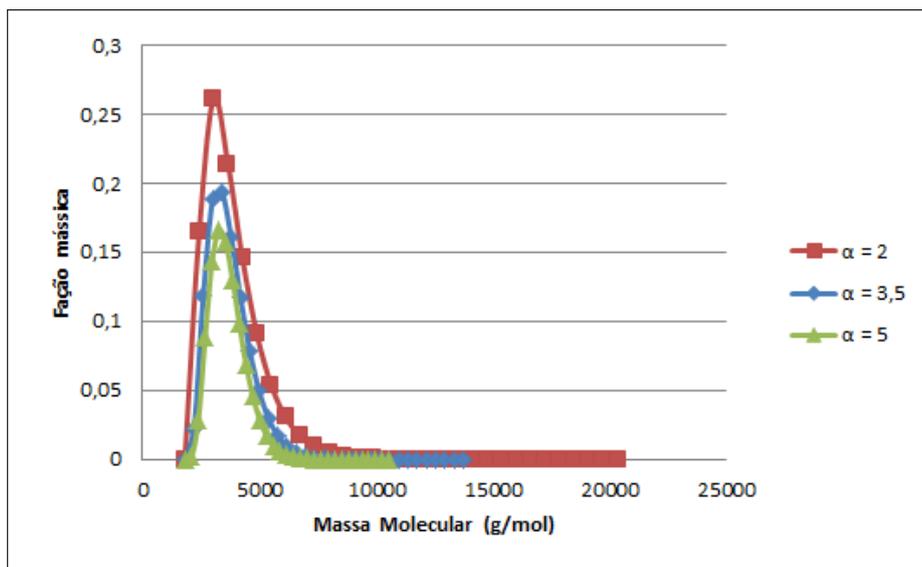
4.4 Efeitos da variação do α

Duas amostras de asfalto podem apresentar a mesma massa molecular média e ainda assim apresentarem curvas de precipitação diferenciadas. Isto se dá pela diferença entre as suas distribuições mássicas, visto que frações pesadas são menos solúveis, como discutido na Seção 4.3. No modelo desenvolvido, para considerar esta situação, é necessário alterar o formato da curva atribuindo diferentes valores de α na Distribuição Gamma para a massa molecular de 3500 g/mol.

A Figura 18 expõe três curvas de distribuição mássica para diferentes valores de α . Diferente do aumento da massa molecular média que desloca as curvas para a direita, o aumento deste parâmetro diminui a massa molecular final e o seu pico de fração mássica, trazendo os pseudocomponentes para valores mais próximos de M_{avg} .

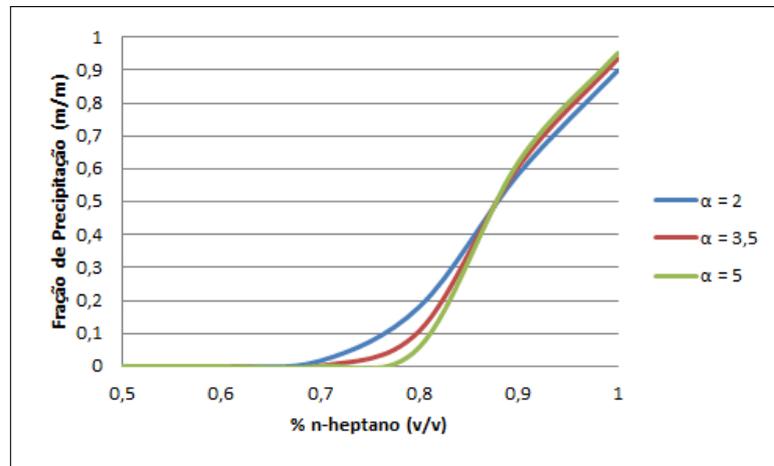
O efeito do α sob as curvas de precipitação é visto com maior clareza em concentrações de n-heptano próximas ao *onset*. As curvas de precipitação da Figura 19 mostram este efeito. Para uma mistura de apenas n-heptano e asfalto, a alteração do α não ocasiona grandes variações na fração de precipitação. No entanto, quanto menor esse parâmetro, uma menor concentração de n-heptano é necessária para alcançar o *onset*. Esse efeito se dá pelo aumento de frações pesadas na distribuição.

Figura 18 – Distribuição mássica de asfalto com variação de α



Fonte – Autor.

Figura 19 – Curvas de precipitação com variação do alfa

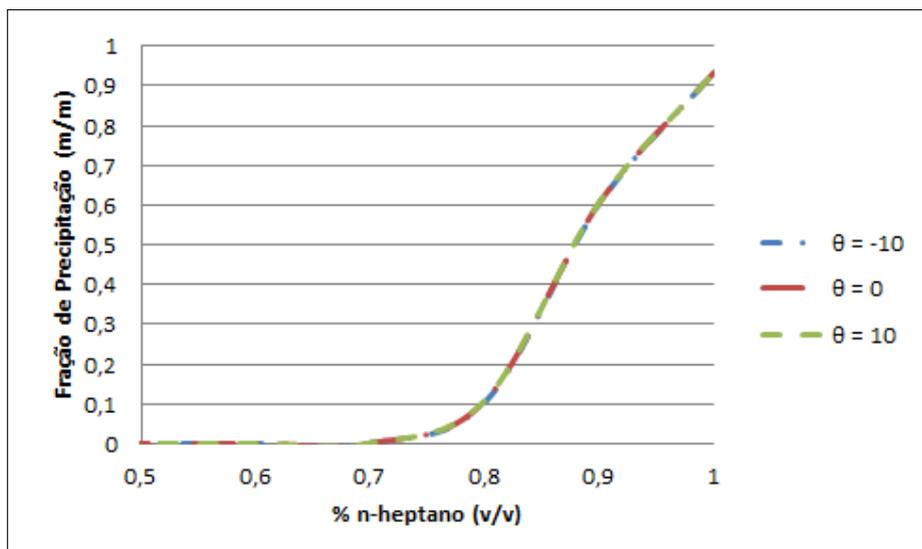


Fonte – Autor.

4.5 Efeitos da variação do parâmetro de interação binária

O parâmetro de interação binária não altera a curva de distribuição mássica, apresentando um pequeno efeito nos cálculos do volume molar e do parâmetro de solubilidade da mistura. Atribuindo valores para o exponencial da Eq. 3.32, as curvas de precipitação são calculadas (Figura 20). A variação do θ proporciona uma variação da fração de precipitação na quarta casa decimal. Esse efeito se dá pelos baixos valores de fração molar de asfalto na fase leve, fazendo com que a alteração de θ seja negligenciável para o cálculo dos volumes molares.

Figura 20 – Curvas de precipitação para diferentes valores de θ

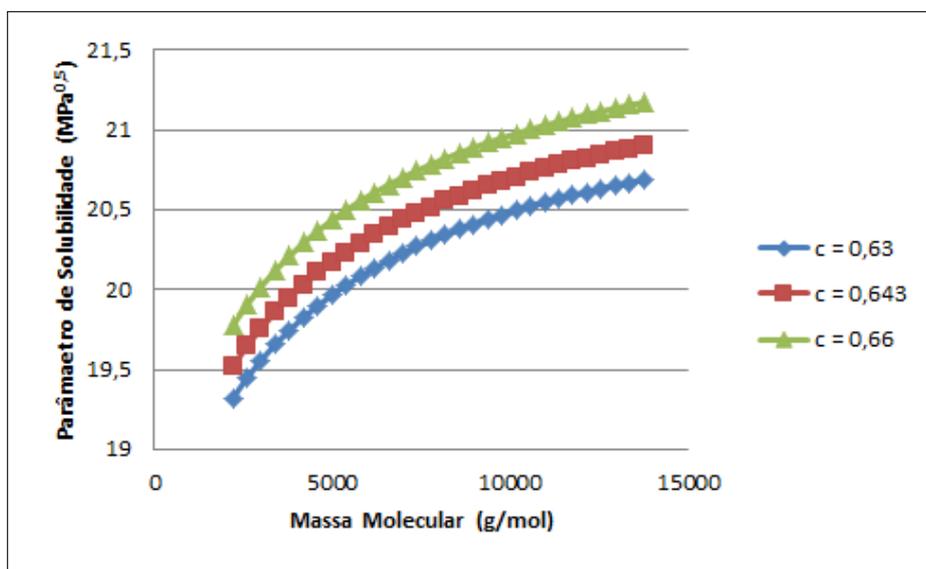


Fonte – Autor.

4.6 Efeitos da variação dos parâmetros de solubilidade dos asfaltenos

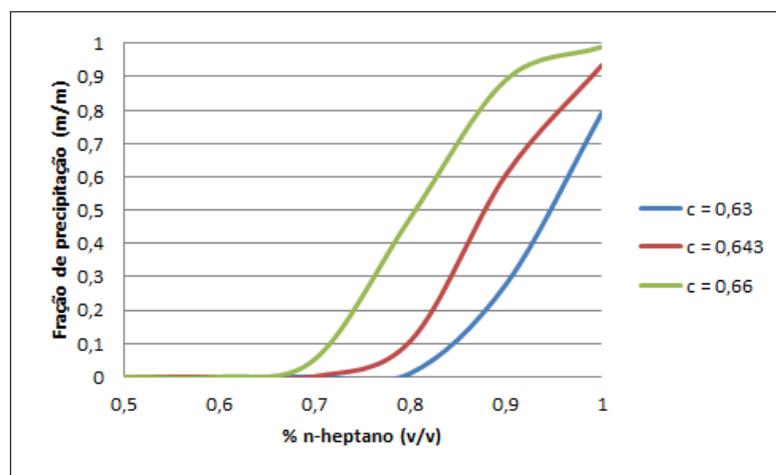
A correlação desenvolvida por Barrera (2012) para o cálculo do δ adiciona um termo c como parâmetro ajustável, o qual depende da origem do asfaleno. A Figura 21 mostra um gráfico do δ em função da massa molecular para diferentes valores de c . Essa variável é proporcional ao parâmetro de solubilidade, então, o aumento do valor de c torna as frações da distribuição mássica menos solúveis (Figura 22).

Figura 21 – Parâmetro de solubilidade para diferentes valores de c



Fonte – Autor.

Figura 22 – Curvas de precipitação para diferentes valores de c



Fonte – Autor.

4.7 Ajuste de curva de precipitação

De forma a avaliar a consistência do modelo, os parâmetros de entrada foram alterados para ajustar as curvas de precipitação a dados experimentais obtidos em laboratório pelo Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada da Universidade Federal do Ceará. Uma amostra não caracterizada denominada "Asfalteno I" foi submetida a uma mistura de tolueno e n-heptano a uma concentração de 0,172 g/L. A Tabela 7 expõe os parâmetros utilizados para o ajuste.

Tabela 7 – Parâmetros ajustados para amostra do Asfalteno I

Parâmetro	Valor
M_{avg}	4500
α	2
c	0,66
θ	0

A Tabela 8 mostra com detalhes os dados experimentais e os resultados determinados pelo Modelo de Solução Regular. Comparando os valores, um erro relativo ao valor experimental médio de 0,083 foi obtido, demonstrando consistência para o modelo desenvolvido. Apesar da proximidade aos valores reais, os parâmetros utilizados na Tabela 7 podem não condizer com as propriedades reais da amostra de asfalteno, visto que um diferente conjunto de parâmetros pode resultar uma curva semelhante.

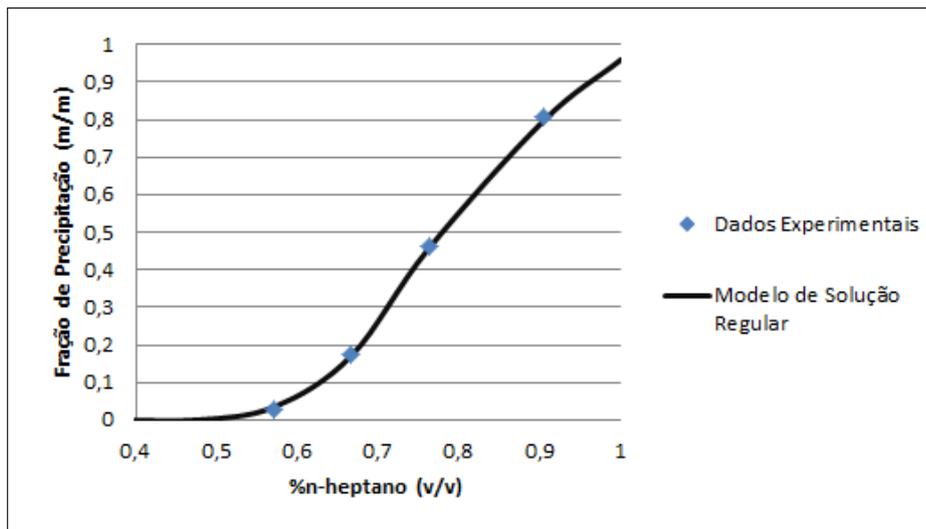
De forma a obter um modelo preditivo com maior precisão, uma análise de distribuição mássica e uma análise a partir do método VPO podem ser utilizadas para ajustar a curva de distribuição mássica a partir de propriedades do asfalteno. Com o valor de massa molecular média, um valor de α é definido para se aproximar dos valores obtidos na distribuição mássica. A partir das frações mássicas estabelecidas, um valor de c é modificado para o cálculo do parâmetro de solubilidade do asfalteno. O parâmetro c pode ser definido para ajustar os dados obtidos pelo Modelo de Solução Regular aos dados experimentais de precipitação.

A Figura 23 expõe a curva de precipitação obtida para o Asfalteno I.

Tabela 8 – Dados experimentais e resultados do modelo de solução regular para o Asfalteno I

n-heptano (v/v)	Valor Experimental	Modelo de Solução Regular	Erro Relativo
0,571	0,027	0,035	0,2963
0,666	0,174	0,171	0,0172
0,762	0,461	0,456	0,0108
0,905	0,806	0,799	0,0087
<i>Erro Médio</i>			0,083

Figura 23 – Curvas de precipitação ajustada para Asfalteno I



Fonte – Autor.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento do presente trabalho possibilitou a análise da precipitação de asfaltenos a partir da implementação de um Modelo de Solução Regular. Com auxílio de correlações empíricas e da equação de estado de Peng-Robinson, as frações de n-heptano, tolueno e asfaleno foram caracterizadas. A partir desses parâmetros, cálculos *flash* foram realizados para definir o comportamento de fases da mistura estabelecida. Para o cálculo dos volumes molares a partir da equação de estado, recomenda-se a utilização do parâmetro de contribuição mássica, visto que a equação de Peng-Robinson subestima os valores calculados.

O modelo implementado conseguiu traçar curvas de precipitação e definir o ponto de *onset* das frações de asfaleno. Alterando os parâmetros de entrada, diferentes comportamentos foram estudados. Modificando o valor da massa molecular média do asfaleno, percebeu-se uma maior precipitação quando se aumenta esse parâmetro. O mesmo ocorre para o aumento do parâmetro de solubilidade, visto que há uma diminuição da miscibilidade entre solventes e asfaltenos. O aumento da concentração de asfaleno ocasiona um aumento de sua fração molar, diminuindo sua solubilidade na mistura. Apesar da forma da distribuição mássica não ter grande influência sob o valor final da precipitação, curvas com maiores massas moleculares apresentam *onset* em menores concentrações de n-heptano. A influência do parâmetro de interação binária da equação de estado é negligenciável, devido aos baixos valores de fração molar do asfaleno na fase leve.

A partir de dados experimentais, uma curva de precipitação foi ajustada, obtendo um erro relativo médio próximo a 0,083 demonstrando a eficiência do modelo desenvolvido. O presente trabalho alcançou os objetivos propostos, implementando um modelo capaz de prever o comportamento de fases de uma mistura de asfaleno/n-heptano/tolueno.

Devido a importância do assunto abordado, é necessário o desenvolvimento de modelos mais precisos capazes de prever a precipitação de asfaltenos. Para trabalhos futuros, recomenda-se testar o modelo desenvolvido a partir de dados experimentais, tanto de precipitação quanto de massa molecular do asfaleno. Além disso, recomenda-se avaliar o efeito das variações de pressão e temperatura a partir de correlações adequadas para essas condições.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, P. **Measurement and Modeling of the Phase Behavior of Solvent Diluted Bitumens**. Dissertação (Mestrado) — University of Calgary, 2012.
- AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W.; YARRANTON, H. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, n. 1, p. 159–170, 2005.
- ALBOUDWAREJ, H.; AKBARZADEH, K.; BECK, J.; SVRCEK, W. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. **AIChE Journal**, v. 49, p. 2948–2956, 2003.
- American Chemical Society. **Digging Into Asphaltenes**. In: ____: [s.n.], 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/cen/coverstory/87/8738cover.html>>. Acesso em: 23 jun. 2017.
- BARRERA, D. M. **Determination and Application of Asphaltene Property Distributions for Native and Refined Crude Oils**. Dissertação (Mestrado) — University of Calgary, 2012.
- BELHAJ, H.; KHALIFEH, H. A.; AL-HURAIBI, N. Asphaltene stability in crude oil during production process. **Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology**, 2013.
- CIMINO, R.; CORRERA, S.; SACOMANI, P. A. Thermodynamic modeling for prediction of asphaltene deposition in live-oils. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, p. 499–512, 1995.
- ECONOMIDES, M. J.; HILL, A. D.; EHLIG-ECONOMIDES, C.; ZHU, D. **Petroleum Production System**. [S.l.]: Prentice Hall, 2013.
- FAHIM, M. A.; AL-SHAFF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Fundamentals of Petroleum Refining**. [S.l.]: Elsevier, 2010.
- FERREIRA, C. D. A.; CARDOSO, L. F. **Estudo de Garantia de Escoamento em um Campo de Óleo Pesado em Lâmina d'Água Rasa**. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- GEORGE, S. **Measurement and Modeling of Asphaltene-Rich Phase Composition**. Dissertação (Mestrado) — University of Calgary, 2009.
- HEIDEMANN, A.; MICHELSEN, M. Instability of successive substitution. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 958–966, 1995.
- HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. [S.l.]: Reinhold, 1950.
- HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L.; MEIJER, B. S. J. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. **Society of Petroleum Engineers**, v. 24, n. 3, p. 283–293, 1984.
- JAHN, F.; COOK, M.; GRAHAM, M.; FERREIRA, D. **Introdução à Exploração e Produção de Hidrocarbonetos**. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J. H.; BHATTARCHARJEE, S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. **Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology**, v. 22, n. 4, p. 2379–2389, 2008.

- LEONTARITS, K. J.; AMAEFULE, J. O.; CHARLES, R. E. A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. **SPE Production Facilities**, v. 9, n. 3, p. 157–164, 1994.
- LINDEMUTH, P. M.; LESSARD, R. B.; LOZYNSKI, M.; KREMER, M. Improve desalter operations. **Hydrocarbon Processing**, v. 80, n. 9, p. 67–70, 2001.
- MCCAIN, W. D. J. **The Properties of Petroleum Fluids**. [S.l.]: PennWell, 1990.
- MOURA, L. G. M. **Precipitação de Asfaltenos em Petróleos Induzida por n-Alcanos na Presença ou Ausência de (CO₂)**. Dissertação (Doutorado) — Universidade de Campinas, 2015.
- NGHIEM, L.; COOMBE, D.; FAROUQ, A. Compositional simulation of asphaltene deposition and plugging. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 1998.
- PENG, D.; ROBINSON, D. A new two-constant equation of state. **International Heat Transfer Conference**, 1970.
- POWERS, D.; SADEGHI, H.; YARRANTON, H.; BERG, F. van den. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes. **Fuels**, v. 178, p. 218–233, 2016.
- POWERS, D. P. **Characterization and Asphaltene Precipitation Modeling of Native and Reacted Crude Oils**. Dissertação (Pós-Doutorado) — University of Calgary, 2014.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.
- RIAZI, M. **Characterization and properties of petroleum fractions**. [S.l.]: ASTM, 2005. v. 1.
- RIAZI, M.; DAUBERT, T. Characterizing parameters for petroleum fractions. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 24, p. 755–759, 1987.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. [S.l.]: Interciência, 2006.
- SABBAGH, O.; AKBARZADEH, K.; SVRCEK, A. B.-Z. W.; YARRANTON, H. Applying the pr-eos to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Energy Fuels**, v. 20, p. 625–634, 2006.
- THARANIVASAN, A.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H.; TAYLOR, S.; MERINO-GARCIA, D.; RAHIMI, P. Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. **Energy Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3971–3980, 2009.
- THARANIVASAN, A. K. **Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water**. Dissertação (Doutorado) — University of Calgary, 2012.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. [S.l.]: Interciência, 2004.

WHITSON, C.; ANDERSON, T.; SØREIDE, I. Application of the gamma distribution model to molecular weight and boiling point data for petroleum fractions. **Chemical Engineering Communications**, v. 96, n. 1, 1990.

WHITSON, C.; BRULÉ, M. Phase behavior. **SPE**, 2000.

YANG, Z.; MA, C.; LIN, X.; YANG, J.; GUO, T. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 157, n. 1, p. 143–158, 1999.

YARRATON, H.; SCHOEGGL, F.; GEORGE, S.; TAYLOR, S. Asphaltene-rich phase compositions and sediment volumes from drying experiments. **Energy Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3624–3633, 2011.

YAZDIZADEH, M.; HESSAMODIN, N.; REZA, M.; NASR, J. A solution model for predicting asphaltene precipitation. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 93–102, 2014.

ZUO, J.; MULLINS, C.; DONG, C.; ZHANG, D. Modeling of asphaltene grading in oil reservoirs. **Natural Resources**, v. 1, p. 10–27, 2010.