



# **SIMULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENO E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE PRECIPITAÇÃO**

Alexandre Rodrigues da Costa

Hugo da Silva Balthazar

Thiago Barretto Ferreira

## **Projeto Final de Curso**

### **Orientadores:**

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, M.Sc.

Julho de 2011

# **SIMULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENO E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE PRECIPITAÇÃO**

*Alexandre R. da Costa, Hugo da S. Balthazar e Thiago B. Ferreira*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. Sc.

---

Fábio Pedro do Nascimento, Eng.

---

Pedro Henrique Rodrigues Alijo, M.Sc

Orientado por:

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc

---

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2011

Da Costa, Alexandre Rodrigues. Balthazar, Hugo da Silva. Ferreira, Thiago Barreto  
Simulação de Precipitação de Asfalto e Avaliação de Inibidores de  
Precipitação/Alexandre Rodrigues da Costa, Hugo da Silva Balthazar, Thiago Barreto  
Ferreira. Rio de Janeiro:UFRJ/EQ, 2011.

Ix, 116 p.; il.

(monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa.

1. Asfalto. 2. Petróleo. 3. UNIFAC. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa. I. Simulação  
de Precipitação de Asfalto e Avaliação de Inibidores de Precipitação.

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS,

Por nos ter dado o dom da vida, saúde, e perseverança para lutarmos por nossos objetivos.

ÀS NOSSAS FAMÍLIAS,

Nosso porto seguro, onde sempre encontramos carinho, compreensão e apoio incondicional que nos fizeram chegar até aqui.

AO PROFESSOR FERNADO LUIZ PELLEGRINI PESSOA,

Grande mestre e orientador, pelo apoio e conhecimento transferido não só no projeto, mas sim em nosso período acadêmico.

AO MESTRE CAUÊ TORRES DE OLIVEIRA GUEDES COSTA,

Nosso grande orientador e amigo, pela paciência, apoio e conhecimento transferido em todas as etapas de nosso projeto.

AOS NOSSOS AMIGOS,

Que nos apoiaram e compreenderam nossas ausências.

À ESCOLA DE QUÍMICA,

Por todo o suporte e aprendizado pessoal e profissional adquiridos.

AOS NOSSOS CHEFES E COLEGAS DE TRABALHO,

Por todo o aprendizado, incentivo e apoio.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

## **SIMULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTNO E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE PRECIPITAÇÃO**

Alexandre R. da Costa, Hugo da S. Balthazar e Thiago B. Ferreira

Julho, 2011

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc

Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, M.Sc.

Um dos problemas enfrentados atualmente pelas indústrias de petróleo em diversos lugares do mundo é a precipitação e deposição de compostos orgânicos pesados, entre os quais destacam-se as macromoléculas asfálticas. A precipitação dos asfaltenos acarreta sérias conseqüências econômicas às indústrias de petróleo, pois atinge tanto a produção dos reservatórios, quanto as operações de transporte, armazenamento e processamento.

Por esta razão, o desenvolvimento de modelos preditivos é de grande importância. A Estabilidade do asfalto está relacionada a diversos fatores, que incluem composição, pressão, temperatura e que podem variar de um petróleo para outro, embora nem todos sejam susceptíveis à deposição, e, aparentemente, o percentual de asfaltenos não represente um fator determinante da precipitação.

Tendo em vista os fatores apresentados anteriormente, este trabalho busca avaliar qualitativamente o equilíbrio sólido/líquido do asfalto e verificar o desempenho de dois inibidores de precipitação de asfaltenos comerciais em condições reais de um poço de petróleo. Para isso, foi desenvolvida uma rotina em MATLAB, utilizando um modelo termodinâmico de equilíbrio sólido/líquido e o modelo modificado de UNIFAC-Dortmund para estimar o coeficiente de atividade do asfalto, avaliando o comportamento termodinâmico do sistema constituído por petróleo e inibidor. Espera-se que os resultados gerados por este programa auxiliem na etapa de desenvolvimento da formulação química de inibidores de precipitação de asfalto,

contribuindo para prever de que forma a adição de determinado componente e a quantidade interferem na estabilidade do asfalto.

A partir dos resultados obtidos com base em dados fornecidos por uma empresa especializada no fornecimento de soluções no setor de óleo e gás, concluiu-se qual inibidor apresentou melhor desempenho para as condições avaliadas e que o modelo proposto era bastante dependente dos valores das propriedades do asfalto, bem como das estruturas moleculares adotadas para representá-lo.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO I— INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
I.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	1
I.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	2
<b>CAPÍTULO II— REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
II.1 HISTÓRICO DO PETRÓLEO NO BRASIL E NO MUNDO .....	3
II.2 A QUÍMICA DO PETRÓLEO BRUTO .....	4
II.3 PROPRIEDADES DA CARGA DE PETRÓLEO .....	7
II.3.1 Composição .....	8
II.3.2 Estrutura dos Asfaltenos .....	9
II.3.3 Emulsões .....	12
II.4 ANÁLISE SARA .....	13
II.4.1 Definições da Fração SARA .....	13
II.5 ESTRUTURA DOS ASFALTENOS .....	15
II.6 ASSOCIAÇÃO ENTRE ASFALTENO E RESINA .....	17
II.7 AGREGAÇÃO, DEPOSIÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS .....	18
II.7.1 Mudança Química .....	19
II.7.2 Mudança Mecânica .....	19
II.7.3 Ação Elétrica .....	20
II.8 SOLUBILIDADE DE ASFALTENOS .....	20
II.9 PROBLEMAS CAUSADOS PELA DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS .....	21
II.10 TRATAMENTO DE ASFALTENOS .....	22
II.11 TESTES EM LABORATÓRIO DE INIBIDORES E DISPERSANTES .....	25
II.12 INJEÇÃO DE INIBIDORES DE ASFALTENOS NO PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO 25	
<b>CAPÍTULO III— METODOLOGIA .....</b>	<b>27</b>
III.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	27
III.1.1 Equilíbrio Sólido/Líquido (ESL) .....	27
III.1.2 Método de contribuição de grupos .....	32
III.1.3 Método UNIFAC .....	32
III.1.4 Método modificado UNIFAC-Dortmund .....	35
III.1.5 Método de Joback .....	37
III.2 ESTUDO DE CASO .....	38
III.2.1 Dados Referentes ao Problema Analisado .....	38
III.2.2 Modelagem Termodinâmica do Sistema Analisado .....	40
III.3 ESTRUTURA DO PROGRAMA EM MATLAB .....	59
III.4 CASOS A SEREM SIMULADOS .....	60
<b>CAPÍTULO IV— RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>64</b>
IV.1 PROPRIEDADES DO ASFALTENO CALCULADAS PELO MÉTODO DE JOBACK .....	64
IV.2 PARÂMETROS DO MODELO UNIFAC-DORTMUND UTILIZADOS .....	65
IV.3 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES PROPOSTAS .....	65
IV.4 SIMULAÇÕES ESCOLHIDAS PARA AVALIAR OS INIBIDORES .....	69
IV.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS INIBIDORES NA TEMPERATURA DA PLATAFORMA PARA CADA SIMULAÇÃO ESCOLHIDA .....	77
<b>CAPÍTULO V— AVALIAÇÃO ECONÔMICA .....</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO VI— CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>CAPÍTULO VII— BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>86</b>

<b>CAPÍTULO VIII— ANEXOS .....</b>	<b>91</b>
VIII.1 ANEXO I – PARAMETROS PARA O MÉTODO DE JOBACK .....	91
VIII.2 ANEXO II – PARAMETROS DO MÉTODO MODIFICADO UNIFAC-DORTMUND UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES.....	92
VIII.3 ANEXO III – TABELAS UTILIZADAS PARA CONSTRUÇÃO DOS GRAFICOS DAS SIMULAÇÕES ESCOLHIDAS. TABELAS COM OS VALORES DE F. ....	93
VIII.4 ANEXO IV – PROGRAMA EM MATLAB PARA DETERMINAR QUAIS PARAMETROS DO MODELO UNIFAC-DORTMUND SERÃO USADOS AO LONGO DAS SIMULAÇÕES .....	96
VIII.5 ANEXO V – PROGRAMA EM MATLAB PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO DO ASFALTENO .....	97
VIII.6 ANEXO VI – PROGRAMA EM MATLAB PARA OBTER A SUPERFÍCIE DA FUNÇÃO OBJETIVO F.....	111



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do aprisionamento do petróleo conforme as formações geológicas <sup>[64]</sup> .....	8
Figura 2: Processo de separação das frações SARA .....	9
Figura 3: Formação de agregados maiores asfalteno sob condições desfavoráveis de solvente adaptado <sup>[6]</sup> .....	11
Figura 4: Separação da emulsão: floculação, coagulação e coalescência <sup>[6]</sup> .....	12
Figura 5: Estrutura hierárquica de asfaltenos sugerida por Savage e Klein adaptado[9] .....	15
Figura 6: – Exemplos de estruturas de asfaltenos: a) de óleo cru da Venezuela ; b) de atabasca ; .....	17
Figura 7: Estrutura coloidal dos compostos de asfalteno <sup>[14]</sup> .....	18
Figura 8: <i>Pig</i> <sup>[13]</sup> .....	23
Figura 9: Matriz com o status dos parâmetros do método UNIFAC-Dortmund.[19] ....	36
Figura 10: Estrutura molecular proposta para o asfalteno (Estrutura 1) <sup>[7]</sup> .....	42
Figura 11: Estrutura molecular proposta para o asfalteno (Estrutura 2) <sup>[15]</sup> .....	43
Figura 12: Estrutura molecular proposta para o asfalteno (Estrutura 3) <sup>[15]</sup> .....	44
Figura 13: Estrutura molecular proposta para os saturados.....	44
Figura 14: Estrutura molecular proposta para as resinas e o destilado aromático pesado. <sup>[29]</sup> .....	45
Figura 15: Estrutura molecular proposta para os aromáticos, molécula de naftaleno. ...	45
Figura 16: Estrutura molecular proposta para representar o querosene .....	46
Figura 17: Estrutura molecular do tolueno .....	46
Figura 18: Estrutura molecular do etilbenzeno.....	46
Figura 19: Estrutura molecular do xileno .....	47
Figura 20: Estrutura molecular do 1,2,4-trimetilbenzeno.....	47
Figura 21: Representação gráfica dos resultados obtidos com as simulações.....	66
Figura 22: Superfície definida pela função objetivo F .....	68
Figura 23: Comportamento f x T – simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 1 .....	70
Figura 24: Comportamento f x T – simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 2 .....	70
Figura 25: Comportamento f x T – simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 1 .....	71
Figura 26: Comportamento f x T – simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 2 .....	71
Figura 27: Comportamento f x T – simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 1 .....	72
Figura 28: Comportamento f x T – simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 2 .....	72
Figura 29: Comportamento f x r – Simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 1 .....	73
Figura 30: Comportamento f x r – Simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 2 .....	74
Figura 31: Comportamento f x r – Simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 1 .....	74
Figura 32: Comportamento f x r – Simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 2 .....	75
Figura 33: Comportamento f x r – Simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 1 .....	75
Figura 34: Comportamento f x r – Simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 2 .....	76
Figura 35: Fluxo de informações entre os módulos do programa .....	97

## INDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Análise SARA do petróleo</i> .....	39
<i>Tabela 2: Composição do inibidor 1</i> .....	39
<i>Tabela 3: Composição do inibidor 2</i> .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<i>Tabela 4: Condições operacionais aproximadas do poço</i> .....	40
<i>Tabela 5: Pseudocomposição dos sistemas a serem analisados</i> .....	42
<i>Tabela 6: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de asfalto (Estrutura 1) ...</i>	43
<i>Tabela 7: Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta de asfalto (Estrutura 2)</i> .....	43
<i>Tabela 8: Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta de asfalto (Estrutura 3)</i> .....	44
<i>Tabela 9: Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta para representar os saturados</i> .....	44
<i>Tabela 10: Divisão de grupos e subgrupos para a molécula proposta de resinas e o destilado aromático pesado</i> .....	45
<i>Tabela 11: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de naftaleno</i> .....	45
<i>Tabela 12: Divisão de grupos e subgrupos para molécula escolhida para representar o querosene</i> .....	46
<i>Tabela 13: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de tolueno</i> .....	46
<i>Tabela 14: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de etilbenzeno</i> .....	47
<i>Tabela 15: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de xileno</i> .....	47
<i>Tabela 16: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de 1,2,4-trimetilbenzeno</i> .....	48
<i>Tabela 17: Análise de grupos para a estrutura 1 do asfalto pelo método de Joback</i>	48
<i>Tabela 18: Análise de grupos para a estrutura 2 do asfalto pelo método de Joback</i>	49
<i>Tabela 19: Análise de grupos para a estrutura 3 do asfalto pelo método de Joback</i>	49
<i>Tabela 20: Condições a serem simuladas</i> .....	61
<i>Tabela 21: Propriedades obtidas pelo método de Joback</i> .....	64
<i>Tabela 22: Resultados para as simulações propostas</i> .....	65
<i>Tabela 23: Resultados para as simulações com propriedades estimadas pelo método de Joback</i> .....	68
<i>Tabela 24: Resultados obtidos na condição de temperatura da plataforma</i> .....	77
<i>Tabela 26: Parâmetros <math>R_k</math> e <math>Q_k</math> do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup></i> .....	92
<i>Tabela 27: Parâmetros <math>a_{mk}</math> do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup></i> .....	92
<i>Tabela 28: Parâmetros <math>b_{mk}</math> do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup></i> .....	92
<i>Tabela 29: Parâmetros <math>c_{mk}</math> do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup></i> .....	92
<i>Tabela 36: Legenda da Figura 35</i> .....	98

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são frações de petróleo de massa molecular elevada, constituídos, principalmente, por um grande complexo de anéis aromáticos sem composição exata, ligadas a cadeias cíclicas e alifáticas, que podem apresentar diversos grupos funcionais ácidos e básicos, contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio. A sua precipitação acarreta grandes impactos econômicos, pois atinge desde os reservatórios até operações de transporte, armazenamento e processamento de petróleo<sup>[61]</sup>.

A ampla faixa de peso molecular para os asfaltenos sugere que eles fiquem no petróleo sob duas formas: dissolvidos ou dispersos coloidalmente. Quando dispersos, apresentam-se sob a forma de partículas estabilizadas por resinas, as quais são compostos que apresentam estrutura química semelhante aos asfaltenos, porém são menos polares e possuem pesos moleculares inferiores. Acredita-se que para um petróleo ser considerado estável, a sua relação resina/asfaleno deva ser alta, pois as resinas estabilizam os asfaltenos e impedem a sua deposição. Em petróleos onde essa razão é baixa, são adicionados inibidores e/ou dispersantes que atuam na estabilização dos asfaltenos<sup>[13]</sup>.

Muitos dos problemas causados pelos asfaltenos estão relacionados à sua precipitação. Dada a falta de dados experimentais, o desenvolvimento de modelos preditivos confiáveis é de grande importância para diminuir e evitar prejuízos.

## I.1 Motivação e Objetivos

Este trabalho tem como propósito simular o equilíbrio sólido/líquido em correntes de petróleo durante a etapa de exploração off-shore (precipitação de asfaltenos), bem como avaliar a influência da adição de dois inibidores comerciais de precipitação de asfaltenos, utilizando como ferramenta principal uma rotina em ambiente MATLAB.

Em função dos modelos termodinâmicos e das hipóteses simplificadoras adotadas, o programa criado visa uma avaliação qualitativa da precipitação de asfaltenos, indicando qual o inibidor de precipitação é mais eficiente para as condições de simulação especificadas. Embora não seja capaz de prever quantitativamente o

comportamento do equilíbrio sólido/líquido, foi realizada uma avaliação econômica relativa, tendo como base as vazões de cada inibidor indicada pelo programa para que não haja problemas de precipitação de asfaltenos nas condições de simulação.

Dada a necessidade crescente de métodos de predição do on-set da precipitação de asfaltenos, já que há uma tendência cada vez maior de se processar cargas mais pesadas de petróleo, nas quais o problema de precipitação é mais freqüente. A grande dificuldade para a elaboração de um modelo eficiente está situada na inexistência de uma estrutura molecular definida para os asfaltenos e a carência de dados experimentais de equilíbrio nas condições do poço.

Há também a possibilidade, de na ausência de experimentos, avaliar-se qual o inibidor de precipitação apresenta melhores resultados, avaliando apenas a estrutura molecular e as quantidades de seus componentes.

## **I.2 Estrutura do Trabalho**

O Capítulo II aborda a história do petróleo, a sua caracterização, os problemas encontrados na sua produção e introduz o tema asfalteno, abordando questões como estabilidade, a importância das resinas e de aditivos químicos para a garantia de escoamento.

O Capítulo III apresenta os fundamentos teóricos para a modelagem termodinâmica do caso em estudo, seguida dos procedimentos de cálculo, que mostram o raciocínio adotado para a realização do trabalho e estruturação do programa. Além disso são propostas as condições das simulações.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos através das simulações propostas e suas discussões.

O Capítulo V é resultado de uma avaliação econômica relativa ao impacto de uma parada de planta versus o contínuo uso de inibidores no processo.

Finalmente, o Capítulo VI consiste nas conclusões sobre o trabalho e em sugestões para desenvolvimentos futuros.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 HISTÓRICO DO PETRÓLEO NO MUNDO

A teoria da origem do petróleo mais aceita nos dias atuais é a da origem orgânica, e é um combustível fóssil. Sua origem se deu a partir de matéria orgânica, principalmente algas, soterrada juntamente com sedimentos lacustres ou marinhos. A matéria orgânica se acumulou no fundo dos mares e lagos e foi, progressivamente, afundando e sendo coberta por outros tipos de sedimentos. A ação do calor e peso das camadas sobre a matéria orgânica, foi transformando-na, através de reações termoquímicas, em querôgenio (estágio inicial do petróleo), e posteriormente, por ação de altas pressões e temperaturas formaram-se depósitos de óleo e gás<sup>[56]</sup>.

O início da utilização do petróleo data da antiguidade, através da utilização de asfalto para prender tijolos, betume para calefação de embarcações, embalsamar corpos, construções de pirâmides e até para fins bélicos<sup>[56]</sup>.

Em 1859, iniciou-se o processo de busca e afirmação do produto na sociedade moderna com o início da exploração comercial nos Estados Unidos. Nesta época descobriu-se que com a destilação do petróleo eram obtidos produtos capazes de substituir o querosene proveniente do carvão e o óleo de baleia que eram amplamente empregados em iluminação, marcando assim o início da era do petróleo<sup>[55]</sup>.

Posteriormente não ocorreram avanços relevantes até que a década de 1960. Tal década foi marcada pela extrema abundância de petróleo no mundo e pelo grande sucesso da exploração de petróleo no Oriente Médio e na União Soviética, que eram os maiores reservatórios descobertos até então<sup>[9]</sup>.

Na década de 1970, o consumo de petróleo nos países industrializados foi afetado, devido as duas crises registradas. Antes do primeiro choque, em 1973, o consumo de petróleo equivalia a 50% da energia total. O aumento dos preços incentivou a diminuição da dependência dos consumidores dos países que compõem a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), com a diversificação de fontes de energia e também dos supridores de petróleo. A elevação brutal dos preços acarretou grandes descobertas econômicas no mar do norte, no México, em territórios do terceiro mundo e em países comunistas, além de incentivar avanços na geoquímica orgânica, aumentando os conhecimentos na área de geração e migração de petróleo<sup>[9]</sup>.

As décadas de 1980 e 1990 foram períodos de recuperação e crescimento, iniciando um novo ciclo para a indústria petrolífera. A recuperação do consumo mundial se deu na década de 1990, após a queda de preço registrada a partir de 1986 e o avanço do consumo no leste Asiático. No início dos anos 80 o preço do petróleo chegou ao máximo se US\$35/barril. No decorrer do período seu preço foi sendo reduzido até um patamar de US\$28-30/barril. Esta diminuição dos preços levou os países exportadores, acostumados às rendas obtidas com o petróleo, a aumentar sua produção para manterem suas receitas. O resultado foi a inundação do mercado com óleo, com cada vez mais produtores e a conseqüente baixa dos preços. Por volta de 1986 o preço do barril atingiu o valor mínimo de US\$14/barril<sup>[14]</sup>. As décadas de 80 e 90 também ficaram marcadas por avanços tecnológicos que reduziram custos de exploração e produção, desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas de perfuração, com grande variedade de estruturas marítimas, incluindo navios para portar equipamentos de produção<sup>[9]</sup>.

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo com fonte de energia e, com os avanços da petroquímica, passaram a ser produzidos diversos produtos derivados dele, como plásticos, borrachas sintéticas, produtos farmacêuticos, adesivos, tintas, corante, etc. Com isso o petróleo deixou de ser importante apenas como combustível, passando a ser extremamente utilizado para necessidades e comodidades da vida humana<sup>[14]</sup>.

## **II.2 A QUÍMICA DO PETRÓLEO BRUTO**

Após feito um breve histórico da produção de petróleo, será feita uma abordagem química da sua composição. O petróleo bruto é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, onde predomina a presença de hidrocarbonetos, que estão associados a uma salmoura aquosa com pequenas quantidades de sólidos. A quantidade de hidrocarbonetos nos fluidos produzidos comercialmente varia tipicamente de 5 a 100%. Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos e essas diferenças influenciam de forma decisiva o seu aproveitamento quanto aos rendimentos e qualidades de seus produtos<sup>[7]</sup>.

É impossível classificar um petróleo por todas as suas substâncias constituintes. O Petróleo seco é o petróleo bruto sem conter água, mas isto não é comum, normalmente alguma quantidade de água está sempre presente. Para facilitar esta tarefa,

as diversas substâncias que existem no petróleo são enquadradas em classes químicas de acordo com suas propriedades físicas e químicas. A faixa de hidrocarbonetos presentes vai desde gases leves até ceras pesadas, portanto em uma mesma corrente existem moléculas de metano e componentes policíclicos de elevado peso molecular <sup>[8]</sup>.

Durante a exploração do petróleo, pode-se identificar compostos inorgânicos e orgânicos. A fração inorgânica constitui uma mistura de sais minerais dissolvidos no petróleo, os quais devem ser retirados antes do refino, para evitar problemas maiores com a incrustação. Entre as substâncias orgânicas, ocorrem as classes de hidrocarbonetos, as resinas e os asfaltenos <sup>[8]</sup>.

### HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos distintos presentes na corrente de petróleo bruto que contém em suas estruturas carbono e hidrogênio, com massa molecular bastante variável, também designados pelo termo óleos e representam a fração apolar do petróleo e podem ser agrupados em famílias <sup>[8]</sup> descritas a seguir.

N-alcanos ou parafínicos são hidrocarbonetos saturados de cadeia linear que possuem todos os átomos de carbono ligados a outros átomos de carbono (podendo ter cadeia ramificada ou não) e átomos de hidrogênio ligando-se a todos os carbonos, completando todas as ligações possíveis. O metano, CH<sub>4</sub> é o primeiro membro dos n-alcanos e é o principal constituinte do gás natural. Etano, propano, n-butano, são outros simples membros desta família e estão presentes abundantemente no petróleo <sup>[7]</sup>.

Cicloalcanos são hidrocarbonetos saturados, mas nesse caso os carbonos se ligam de maneira que formem uma cadeia fechada, geralmente com 5 ou 6 carbonos (ciclopentano, ciclohexano). Naftênicos contém dois ou mais anéis e importantes constituintes do petróleo, principalmente do querosene e da fração gás óleo <sup>[7]</sup>.

Hidrocarbonetos insaturados contêm dupla ou tripla ligação entre duas moléculas de carbono. Simples alquenos (olefinas) e alquinos (acetilenos) são reativos e raramente presente em quantidades significativas. Os mais comuns são os aromáticos, como o tolueno, benzeno e xileno <sup>[7]</sup>.

A maioria dos hidrocarbonetos presentes nas frações pesadas do petróleo possui em sua estrutura anéis aromáticos e naftalênicos. Asfaltenos são moléculas policíclicas, que podem possuir hetero-átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio em sua estrutura molecular e têm alto ponto de ebulição. As estruturas básicas dos asfaltenos e das

resinas são similares, e podem ser obtidas da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. As resinas também podem ser convertidas em asfaltenos por oxidação [7]. Há, entretanto, algumas diferenças importantes. As resinas se dissolvem rapidamente no petróleo enquanto que os asfaltenos não se dissolvem tão facilmente, formando normalmente suspensões coloidais. Os asfaltenos puros são sólidos, não voláteis, enquanto que as resinas são líquidas e são tão voláteis quanto os hidrocarbonetos de mesma massa molecular. Quando o petróleo é fracionado por destilação, as resinas se distribuem em todas as frações de acordo com a volatilidade conferindo cor à fração, enquanto que os asfaltenos permanecem no produto de fundo. Os teores de resinas e asfaltenos conferem a cor característica de cada petróleo. Por definição, os asfaltenos compõem uma classe de solubilidade, que é precipitada do petróleo e de suas frações pesadas pela adição de um excesso de hidrocarbonetos parafínicos líquidos. A fração solúvel, contendo todos os óleos e as resinas, recebe o nome genérico de maltenos ou petroleno. As massas moleculares dos asfaltenos são variáveis e têm a tendência de se associar sempre que dissolvidos em solventes não-polares. A estabilidade e o grau de dispersão entre as frações polar e apolar dependem da composição química do petróleo. A taxa polar/apolar e a taxa leves/pesados são os fatores responsáveis pela estabilidade das misturas e frações do petróleo [63].

### FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS

O aproveitamento do petróleo ocorre pelo seu fracionamento, que é feito através de destilação. As frações leves do petróleo são facilmente destiláveis enquanto que as frações pesadas sofrem decomposição térmica antes de volatilizarem, se transformando, parte em produtos mais voláteis, e parte em coque, que provoca incrustação e entupimentos nos equipamentos. Os teores de compostos pesados irão determinar as quantidades de resíduos resultantes desta etapa. O processamento destes resíduos constitui a parte mais problemática da indústria de refino pela facilidade com que este produto sofre decomposição térmica e pela relativa facilidade com que o mesmo produz coque [63].

Na série de n-parafinas, C1 (metano) a C4 (butano), são gases a temperatura ambiente. De C5 a C17 são líquidos e de C18 em diante são sólidos a temperatura ambiente [7].



De C5 a C10 são frações de combustíveis líquidos, facilmente vaporizáveis e inflamáveis. Gasolina e nafta são exemplos dessas frações <sup>[7]</sup>.

De C10 a C15 inclui querosene e óleos parafínicos que são menos eficientes como combustíveis para motores, mas são mais seguros e menos inflamáveis. O querosene é utilizado como combustível para a aviação <sup>[7]</sup>.

De C15 a C19 inclui frações descritas como diesel, gás óleo e óleo combustível. Esse último pode ser usado para aquecimento e como combustível de navio <sup>[7]</sup>.

De C20 em diante são lubrificantes e ceras que apresentam viscosidade bastante alta quando comparada aos óleos combustíveis. As frações mais pesadas são betumes, que são sólidos a temperatura ambiente, e são usados para coberturas e calçar ruas <sup>[7]</sup>.

### A FASE AQUOSA

É muito rara a existência de campos de petróleo que produzam petróleo sem água por um período de tempo considerável. Inevitavelmente, água será produzida (salmoura), como água em emulsão de óleo, ou livre <sup>[7]</sup>.

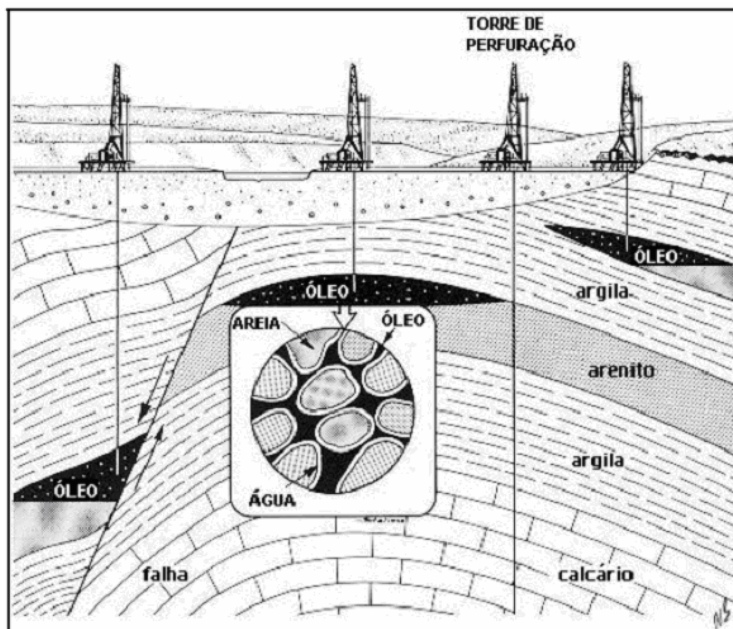
A salmoura formada naturalmente contém sais e gases dissolvidos. Os sais mais comuns são de sódio, potássio, cálcio e magnésio. A salmoura pode conter, por exemplo, uma concentração de cloreto de sódio de 1000 a 300000ppm <sup>[7]</sup>.

Os gases normalmente dissolvidos são CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. No fundo do poço não há oxigênio, porém ele pode estar presente no topo. Populações de bactérias estão presentes em injeções de salmoura, mas em pequenas proporções. Pequenas quantidades de areia, produtos de corrosão, sulfetos, e precipitados de asfalto podem estar presentes <sup>[7]</sup>.

## **II.3 PROPRIEDADES DA CARGA DE PETRÓLEO**

O petróleo não fica armazenado na rocha que foi gerado (rocha matriz), mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. As rochas-matriz contém cerca de 90% da matéria orgânica presente nos sedimentos. O maior volume de rochas-mãe é do período jurássico-cretáceo, períodos responsáveis por mais de 70% dos recursos mundiais de petróleo. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se nestas camadas, ocupando os poros rochosos formando as jazidas. Ali são

encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas <sup>[64]</sup>. A Figura 1 ilustra como o petróleo se aloja nas rochas de acordo com as formações geológicas.



**Figura 1:** Ilustração do aprisionamento do petróleo conforme as formações geológicas <sup>[64]</sup>.

### II.3.1 Composição

Apesar de o petróleo bruto ser formado por dezenas de milhares de moléculas de hidrocarbonetos diferentes, as proporções de seus elementos variam em limites bastante estreitos. No entanto, grandes variações de propriedades podem ser encontradas entre o petróleo leve, ricos em voláteis, e os mais pesados, com altos teores de asfaltenos <sup>[6]</sup>.

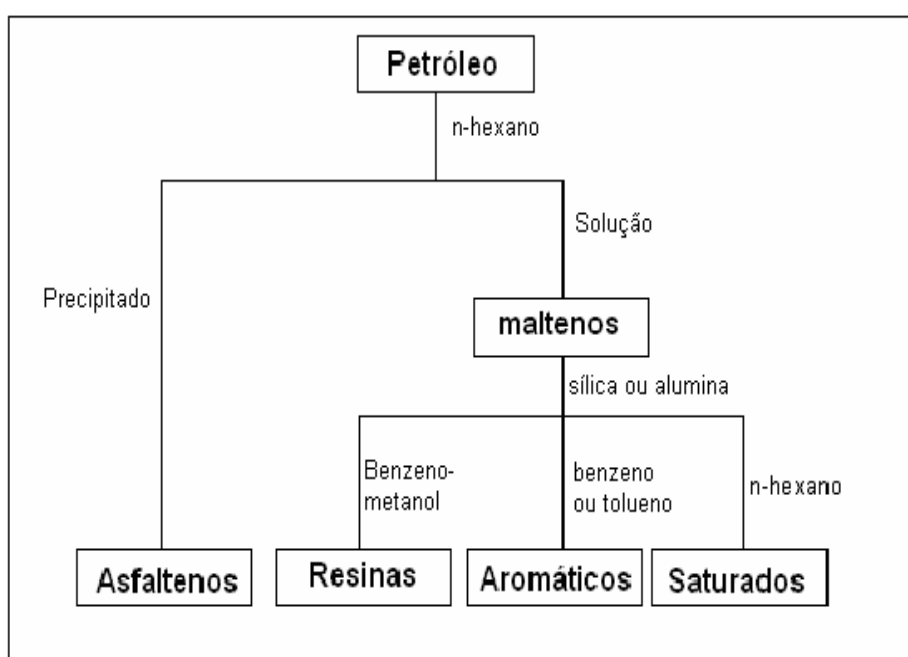
O teor de carbono normalmente está na faixa de 83-87% e o de hidrogênio varia de 10 a 14%. Além disso, existem pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais (Ni e V) no petróleo <sup>[6]</sup>.

Devido à complexa composição dos óleos brutos de petróleo é impossível fazer a caracterização molecular individual. Então, a análise de hidrocarbonetos por tipo de grupo é comumente empregado. Conhecer a distribuição das principais classes estruturais de hidrocarbonetos no óleo bruto é necessário em vários campos da indústria do petróleo, como nos estudos relacionados a avaliação de migração e maturidade do reservatório, processos de degradação, processamento e efeitos ambientais <sup>[6]</sup>.

A análise SARA é um exemplo de análise de grupo, separando o petróleo em quatro classes químicas principais com base em diferenças de solubilidade e polaridade. As quatro frações SARA são as gorduras saturadas (S), aromáticos (A), resinas (R), e os asfaltenos (A).

Em vez de moléculas ou átomos, aqui são consideradas certas estruturas como os componentes do petróleo bruto e a análise SARA é capaz de dar informações que não são obtidas na análise de moléculas individuais e na análise elementar.

A Figura 2 a seguir ilustra o processo de separação dos quatro grupos contidos na corrente de petróleo.



**Figura 2:** Processo de separação das frações SARA

### II.3.2 Comportamento dos Asfaltenos

Acredita-se que os asfaltenos estão presentes no petróleo como suspensões coloidais, em partículas de cerca de 3 nm <sup>[6]</sup>. Cada partícula consiste em uma ou mais moléculas de asfalto com resinas adsorvidas atuando como surfactante para estabilizar a suspensão coloidal. Sob condições desfavoráveis, moléculas de resina podem desorver das moléculas de asfalto, permitindo a formação de agregados de asfaltenos (partículas com tamanhos maiores), que são instáveis, podendo precipitar. Portanto, as

resinas são necessárias para estabilizar os agregados de asfaltenos, formando um complexo resina-asfalto <sup>[6]</sup>.

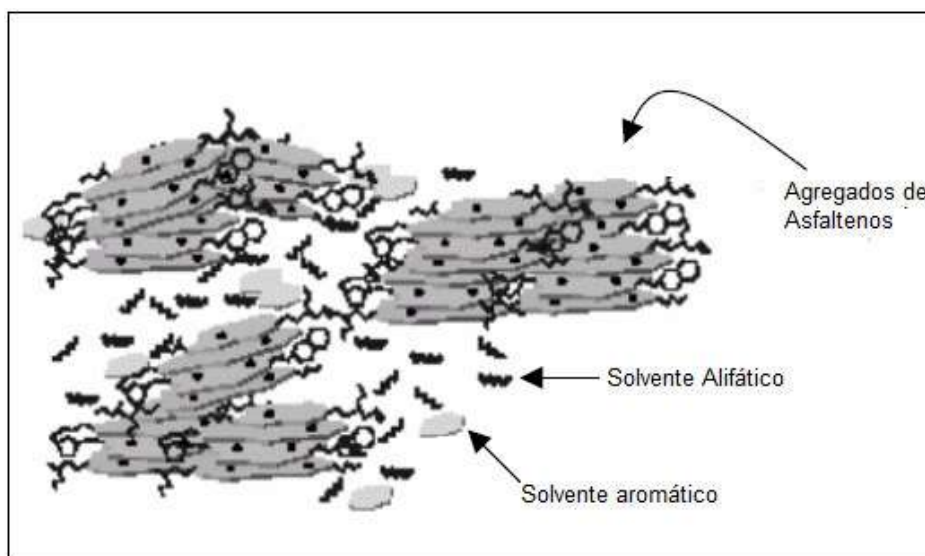
Existe um modelo alternativo para a estabilização de asfaltenos, referido pela primeira vez por Hirschberg *et al.* <sup>[25]</sup>. Nesta abordagem, as resinas não são consideradas explicitamente, mas são tratadas como uma parte integrada do meio solvente. Esta visão implica que os monômeros e agregados de asfaltenos estão em equilíbrio termodinâmico, solvatados pelo meio circundante <sup>[6]</sup>.

A principal distinção entre a termodinâmica e o modelo de estabilização estérica reside em saber se as suspensões coloidais de asfalto estão solvatadas ou suspensas nos meios de comunicação de hidrocarbonetos. Uma vantagem de usar a abordagem termodinâmica na modelagem de agregação de asfaltenos é que ela utiliza métodos termodinâmicos convencionais para o cálculo de equilíbrio de fases, como equações de estado. No entanto, quando as resinas não são consideradas explicitamente, e a interação entre resina e asfaltenos não são levadas em consideração, não se obtém resultados condizentes com as observações experimentais <sup>[6]</sup>. Diferentes modelos termodinâmicos de agregação de asfaltenos foram revisados por Andersen e Speight <sup>[4]</sup>, e a conclusão obtida é que eles possuem inúmeras falhas, não sendo quantitativamente corretos, por não levarem em consideração a interação entre resinas e asfaltenos.

A tendência acentuada de asfaltenos para a auto-agregação é um dos seus traços mais característicos e é responsável por grande parte dos problemas encontrados durante o processamento e refino do petróleo. Agregação e precipitação de asfaltenos pode causar uma grande variedade de problemas, como danos a equipamentos, desativação de catalisadores, etc. Além disso, a agregação de asfaltenos tem uma grande influência sobre estabilidade da emulsão de petróleo em sistemas de água, como será discutido na Seção II.3.3. Os parâmetros que regem a agregação e precipitação de asfaltenos são as condições de solventes, pressão e temperatura <sup>[6]</sup>.

A solubilidade dos asfaltenos, depende de um delicado equilíbrio entre esta fração e as frações mais leves do petróleo bruto. Qualquer perturbação desfavorável neste equilíbrio pode induzir a agregação de asfaltenos. Por exemplo, na adição de componentes parafínicos leves, a solubilidade em relação aos asfaltenos será menor. As moléculas de resina reagirão a presença dos mais leves desorvendo das moléculas de asfalto na tentativa de reestabeler o equilíbrio termodinâmico, aumentando assim a tendência a auto-agregação dos asfaltenos <sup>[23]</sup>, que favorece a precipitação. A Figura 3 ilustra o aumento da agregação de asfaltenos devido à quantidades crescentes de

alifáticos de cadeia linear em relação a aromáticos na solução. A mistura de óleos brutos de diferentes fontes, durante a produção ou refino pode causar tais efeitos de agregação, e a consequência pode ser grave deposição de asfaltenos em todos os tipos de instalações de processamento.



**Figura 3:** Formação de agregados maiores asfaleno sob condições desfavoráveis de solvente adaptado [6].

Outra causa para a precipitação de asfaltenos é a redução de pressão. Diminuindo a pressão, a fração de volume relativo aos componentes leves dentro do petróleo aumenta. Isto provoca um aumento na diferença do parâmetro de solubilidade entre o petróleo e os asfaltenos, atingindo um máximo na pressão do ponto de bolha. Abaixo do ponto de bolha asfaltenos são mais solúveis novamente, devido à evaporação de componentes leves de petróleo cru. A mudança relativa na solubilidade de asfaltenos se mostra maior para petróleos leves, que são misturados com gás, e que geralmente contêm apenas uma pequena quantidade de asfaltenos. Isso significa que, surpreendentemente, o petróleo pesado que apresenta alto teor de asfaleno, geralmente apresenta menos problemas com a agregação deste. Tal fato também pode ser explicado pela maior quantidade de resina presente neste tipo de petróleo [6].

A temperatura tem menor efeito em relação à agregação do que a composição do óleo bruto e a pressão, mas um aumento da temperatura geralmente afeta a agregação de asfaltenos, diminuindo o poder de diluição do óleo bruto. No entanto, existem controvérsias a respeito do efeito da temperatura na literatura. Alguns autores afirmam que o tamanho dos agregados de asfaleno diminui com o aumento da temperatura [57],

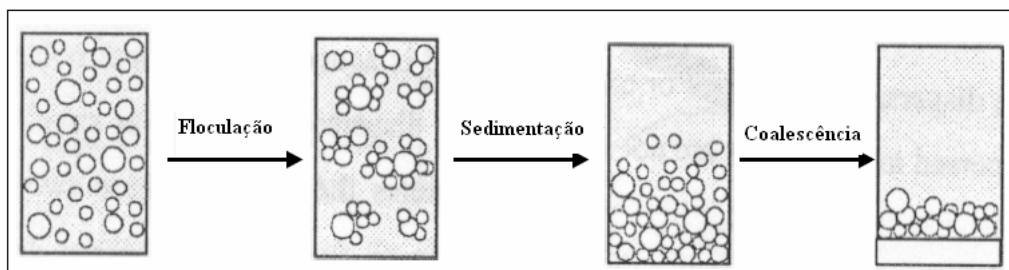
enquanto outros afirmam que com o aumento de temperatura aumenta a precipitação de asfaltenos<sup>[35]</sup>.

### II.3.3 Emulsões

Segundo a IUPAC(1972), emulsão é uma dispersão de partículas de um líquido em outro líquido, sendo estes completamente imiscíveis<sup>[6]</sup>. Para a indústria do petróleo as emulsões usualmente encontradas são gotas de água dispersas na fase de óleo, embora a situação inversa também seja possível. Gotículas de água presentes no petróleo podem ter até 100 micrômetros de diâmetro, que é um tamanho grande levando-se em consideração que o limite superior de tamanho para uma partícula coloidal é de 1 micrômetro<sup>[48]</sup>. A formação da emulsão é resultado da co-produção de água do reservatório de óleo. Durante o processamento, gradientes de pressão e válvulas são utilizados para introduzir a energia mecânica (forças de cisalhamento) necessária para dispersar a água como gotas na fase óleo<sup>[51]</sup>.

Todas as emulsões são termodinamicamente instáveis. No entanto, a desestabilização pode levar um tempo considerável e pode não ocorrer em um espaço de tempo definido sem a aplicação de algum tratamento químico ou mecânico<sup>[48]</sup>.

A desestabilização da emulsão de água em óleo bruto envolve basicamente três etapas consecutivas: floculação, que é a agregação de duas ou mais gotículas praticamente sem alteração da área superficial; sedimentação das gotas de água devido a diferença de densidade e coalescência que é o processo de fusão das gotículas de água, formando gotas cada vez maiores até que água e óleo estejam completamente separados em fases distintas<sup>[36]</sup>. A Figura 4 ilustra o processo de separação de fases a partir da desestabilização das emulsões.



**Figura 4:** Separação da emulsão: floculação, coagulação e coalescência<sup>[6]</sup>

Em emulsões de petróleo bruto existem agentes emulsificantes na interface óleo-água que dificultam o processo de coalescência, como pequenas partículas de barro ou até mesmo componentes do petróleo bruto (asfaltenos, resinas, ceras, ácidos naftênicos) [51]. O mecanismo pelo qual componentes do óleo bruto estabilizam a interface de uma gota é através da produção de uma barreira física para a coalescência gota-gota. As resinas mais leves atuam de forma semelhante aos surfactantes tradicionais, cobrindo a interface óleo-água reduzindo a tensão interfacial. Mas apesar disso, o efeito dessas resinas não é considerado suficiente para estabilizar a emulsão contra a coalescência [51].

Acredita-se que o principal efeito estabilizador na carga de petróleo bruto é decorrente da interação com asfaltenos. Agregados de asfaltenos se acumulam na interface óleo-água, formando um fluido bastante viscoso com alta força mecânica [51].

## **II.4 Análise SARA**

Uma das técnicas mais usadas para caracterizar óleos pesados é o método SARA, em que o óleo é fracionado por precipitação seletiva (para os asfaltenos) e/ou técnicas cromatográficas em quatro classes de componentes: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos [10].

A única fração que é quimicamente bem definida é a fração dos saturados, pois a ausência de ligações 'pi' nos constituintes dessa classe os permite ser facilmente diferenciados. Resinas e asfaltenos são frações de aromáticos que incluem componentes heteroatômicos de vários graus de condensação, substituição alquílica e funcionalização, constituindo um óleo pesado [8]. As resinas e asfaltenos abrangem a maioria das espécies heteroatômicas presentes no óleo e são separadas principalmente com base da tendência de asfaltenos para flocular em alcanos. As resinas são mais ricas em heteroátomos e tem uma concentração maior de carbonos aromáticos, enquanto que os asfaltenos são as frações de maior massa molar e contém a maioria dos compostos polares [39].

### *II.4.1 Definições da Fração SARA*

Segue abaixo a descrição individual de cada fração, conforme descrito anteriormente:

**Saturados:** São hidrocarbonetos apolares, sem duplas ligações, incluindo alcanos de cadeia linear e ramificada, bem como cicloalcanos., que podem conter um ou mais anéis, podendo ter várias cadeias laterais alquila. Sua proporção em um petróleo bruto normalmente diminui com o aumento da fração de peso molecular. Assim estes compostos são a fração mais leve do óleo cru. Ceras são uma sub-classe dos saturados, que consistem principalmente em alcanos de cadeia linear, principalmente variando de C20 a C30. Elas precipitam como partículas sólidas em baixas temperaturas <sup>[34, 27]</sup>.

**Aromáticos:** O termo aromático refere-se ao benzeno e seus derivados estruturais. Aromáticos são comuns a todo petróleo. A maioria dos aromáticos contém grupos alquila e anéis de cicloalcanos, juntamente com anéis aromáticos adicionais. Aromáticos são muitas vezes classificados como mono-, di- e tri-aromáticos, dependendo do número de anéis aromáticos presentes na molécula. Aromáticos polares de maior peso molecular podem ser separados na fração de resina ou asfalteno <sup>[6]</sup>.

**Resinas:** Esta fração é formada por moléculas polares que apresentam frequentemente heteroátomos como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A fração de resina é uma fração solúvel em alcanos leves, como pentano e heptano, mas insolúveis em propano líquido <sup>[54, 27, 50]</sup>. As resinas são definidas como uma classe solúvel. Apesar da fração de resina ser muito importante no que diz respeito às propriedades do petróleo bruto, pouco trabalho tem sido relatado sobre as características das resinas, em comparação com, por exemplo, os asfaltenos. No entanto, algumas características gerais podem ser identificadas. Elas têm uma relação H / C maior que a dos asfaltenos, sendo estruturalmente semelhantes, mas possuem menor peso molecular (<1000 g / mol). Ácidos naftênicos são considerados como uma parte da fração de resina <sup>[6]</sup>.

**Asfaltenos:** A fração de asfalteno, como as resinas, é formada por partículas polares. Em contrapartida, esta fração do óleo cru precipita em alcanos leves, como o pentano, hexano ou heptano. Este precipitado é solúvel em solventes aromáticos, como tolueno e benzeno. A fração de asfalteno contém o maior percentual de heteroátomos (O, S, N) e constituintes organometálicos (Ni, V, Fe) no óleo bruto. A estrutura do asfalteno tem sido objeto de várias investigações, mas acredita-se que este seja constituído por grupos aromáticos policíclicos, substituídos com diferentes cadeias



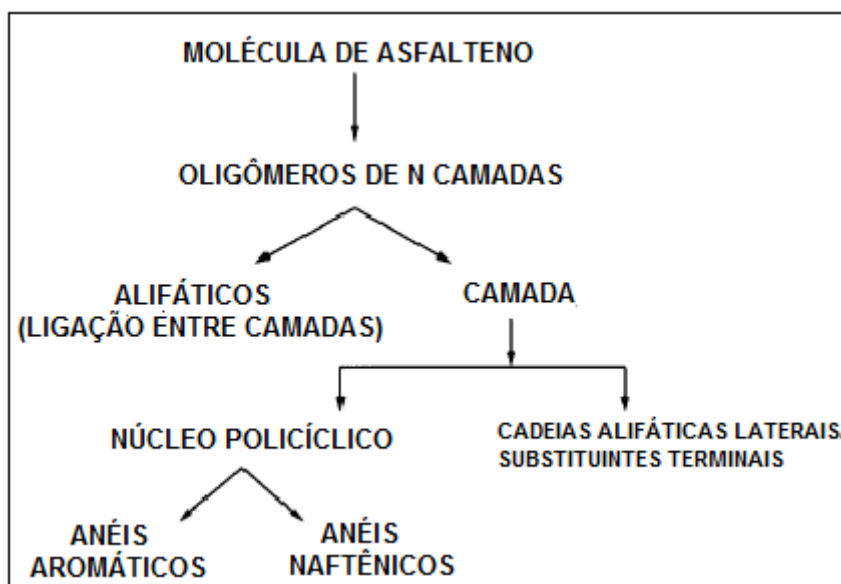
laterais alquila<sup>[50]</sup>. É difícil estabelecer o peso molecular das moléculas de asfalto, devido à tendência que estas moléculas apresentam de se agregar.

É importante ressaltar que o conhecimento sobre a composição química de óleos brutos de petróleo, obtida com a análise SARA, não é capaz de explicar totalmente o comportamento do petróleo em relação à estabilidade da emulsão. Informações sobre a estrutura do petróleo bruto também são de extrema importância quanto a problemática da deposição de asfaltos. Neste caso, as interações entre as moléculas de asfaltos e resinas, têm papel fundamental<sup>[41]</sup>.

## II.5 Estrutura dos Asfaltos

O elemento de base desta macroestrutura é uma lâmina que é constituída por um certo número de anéis aromáticos policondensados, substituídos por grupamentos alifáticos ou naftalênicos, podendo haver entre 6 e 20 ciclos<sup>[41]</sup>, além disso possuem níveis consideráveis de heteroátomos (N, S, O, Ni e V). A natureza complexa desta matéria-prima dificulta a separação e identificação de espécies individuais.

Speight<sup>[53]</sup> previu uma extensa revisão sobre a estrutura macroscópica e microscópica de asfaltos. Savage e Klein<sup>[47]</sup> propôs a hierarquia apresentada na Figura 5:



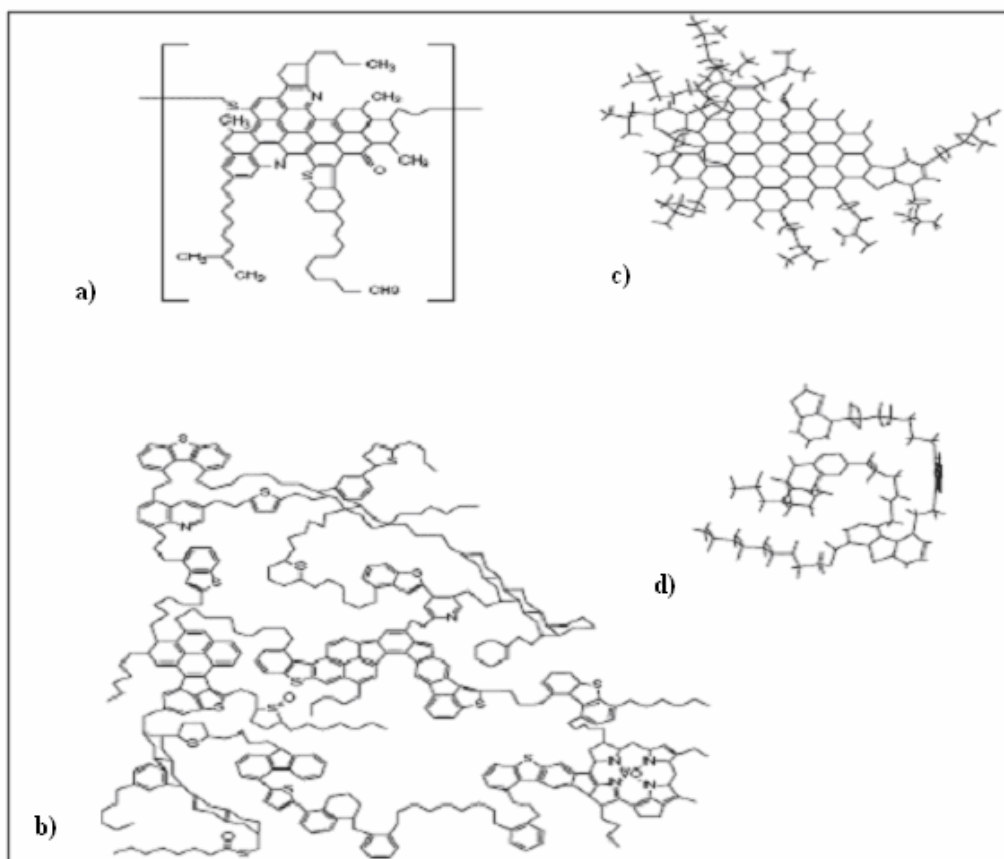
**Figura 5:** Estrutura hierárquica de asfaltos sugerida por Savage e Klein adaptado[9]

Na hierarquia proposta por Savage e Klein, a estrutura básica de cada molécula é de natureza oligomérica, e substituintes alifáticos se ligam as diferentes camadas através de ligações covalentes. Tais substituintes diferem quanto ao comprimento da cadeia e podem servir como grupos terminais ou como elos entre diferentes camadas, que são formadas por um núcleo policíclico aromático fundido e por anéis naftênicos ligados periféricamente com cadeias alifáticas.

A distribuição relativa dos heteroátomos dentro desta estrutura também foi discutida por Savage <sup>[46]</sup> e Speight <sup>[53]</sup>. Os principais heteroátomos encontrados nas moléculas de asfaltenos são nitrogênio, enxofre e oxigênio, e sua composição em peso dentro de tais moléculas é, respectivamente, 0,6-3,0%, 0,3-10,3% e 0,3-4,9%. O nitrogênio fica concentrado na porção aromática do núcleo, o enxofre e o oxigênio encontram-se tanto no núcleo como nas cadeias de substituintes alifáticos. Os componentes metálicos são encontrados em porcentagens muito menores, geralmente na faixa de 10-100 ppm <sup>[53]</sup>.

Com a finalidade de construir moléculas de asfaltenos, a Figura 5 pode ser vista como um diagrama lógico para tal construção. Cada molécula de asfaleno é descrita por um grau de polimerização, número de anéis aromáticos e naftênicos por camada, grau de substituição nos locais periféricos com cadeias alifáticas e o comprimento respectivo de cada cadeia. Valores médios para estes parâmetros estruturais podem ser obtidos por caracterizações analíticas simples e lógica química <sup>[53,24]</sup>.

Os asfaltenos contém moléculas com aromaticidade variável e com quantidades diferentes de heteroátomos, metais e grupos funcionais. Tais estruturas não podem ser representadas através de um único modelo molecular. Vários modelos são propostos na literatura para descrever estas estruturas, dentre os principais continental e arquipélago<sup>[30]</sup>. Na Figura 6 estão representados alguns modelos moleculares para asfaltenos, encontrados na literatura, dentre eles, os modelos continental e arquipélago.



**Figura 6:** – Exemplos de estruturas de asfaltenos: a) de óleo cru da Venezuela ; b) de atabasca ; c) Estrutura tipo continental ; d) Estrutura tipo Arquipélago<sup>[36]</sup>.

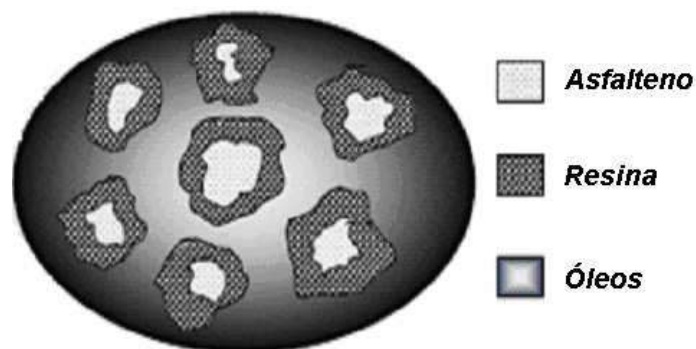
A estrutura continental é definida por asfaltenos com uma grande região central de anéis aromáticos, enquanto que a estrutura arquipélago descreve moléculas de asfalteno com várias regiões aromáticas menores unidas por alcanos<sup>[30]</sup>.

## II.6 ASSOCIAÇÃO ENTRE ASFALTENO E RESINA

Os asfaltenos são insolúveis na maioria dos petróleos crus e estão presentes nos mesmos como micelas coloidais. Estas misturas irão depositar no seio da solução ao menos que isso seja inibido por estabilizantes presentes na solução. Estes estabilizantes naturais são conhecidos como resinas e maltenos. Estes compostos apresentam estruturas bem semelhantes a dos asfaltenos, porém apresentam pesos moleculares muito menores. Os petróleos com alto teor de resina são mais estáveis e apresentam uma menor suscetibilidade à precipitação de asfaltenos.

As resinas são definidas como compostos pouco voláteis e com características apolares, que são solúveis em n-alcenos (ex: pentano) e solventes aromáticos (ex:

tolueno) e insolúveis em acetato de etila <sup>[22]</sup>. A teoria sobre a estabilidade do asfalto no petróleo sugere que as resinas formam uma camada ao redor destas moléculas, dispersando-as em solução. Caso a concentração de resinas seja insuficiente para cobrir a superfície do asfalto, em função da variação de propriedades de pressão ou pH, então ele provavelmente precipitará, isto é, ocorrerá a floculação sucedida de deposição <sup>[14]</sup>. Mudanças na composição do óleo, como adição de solvente, podem dissolver as resinas que cobrem a superfície e perturbar o sistema asfalto-resina, levando à floculação <sup>[14]</sup>. A Figura 7 ilustra como é modelado o comportamento do sistema asfalto-resina.



**Figura 7:** Estrutura coloidal dos compostos de asfalto<sup>[14]</sup>

Sob condições estáveis de reservatório os asfaltos, resinas, maltenos e o petróleo estão em equilíbrio termodinâmico. Quando este equilíbrio é perturbado e as resinas são dissociadas dos asfaltos, a floculação dos asfaltos acontecem e começam a surgir diversos problemas na planta de produção do petróleo.

## **II.7 AGREGAÇÃO, DEPOSIÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS**

Assim como as estruturas dos asfaltos, o mecanismo de deposição do asfalto é complexo e difícil de definir. A precipitação do asfalto é fortemente influenciada pelas interações entre os asfaltos e outros compostos do petróleo <sup>[40]</sup>. Os asfaltos permanecem em solução sob as condições de temperatura e pressão do reservatório. Eles desestabilizam e começam a precipitar a medida que aconteça alguma alteração nessas condições. Há três tipos de mudanças de equilíbrio que podem ocorrer para alterar a estabilidade dos asfaltos: mudança química, mudança mecânica ou ação elétrica <sup>[22]</sup>.

### II.7.1 Mudança Química

Os asfaltenos existem em equilíbrio com os componentes estabilizados do petróleo cru. Esse equilíbrio pode ser deslocado quando a composição química deste petróleo muda. As micelas de asfaltenos floculam, causando a precipitação dos mesmos.

A composição química do petróleo cru pode mudar quando <sup>[22]</sup>:

- Petróleos são misturados – Isso pode modificar o balanço da razão entre resina e asfaltenos e com isso causar uma desestabilização dos asfaltenos. A mistura de petróleos pode também mudar a razão polar do fluido resultante. Os asfaltenos são desestabilizados pelo aumento na característica não-polar do fluido, ou seja, um aumento em hidrcarbonetos como pentano e hexano. Isso ocorre geralmente em asfaltenos que entram em contato com gás condensado;
- Fluidos miscíveis – Solventes miscíveis tendem a ser não-polares (CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>). Esses solventes não polares afetam os agentes estabilizantes de asfaltenos, causando sua precipitação;
- Queda de pressão – Quando a pressão cai abaixo do ponto de bolha, os gases que estavam em solução estão agora na fase de separação. Essa mudança afetará o equilíbrio dos asfaltenos estabilizados;
- Ácidos – Ácidos e petróleos com alto teor de asfaltenos são compatíveis. Deve-se tomar muito cuidado durante a estimulação e completação de poços com alto teor de asfaltenos.
- *Gas lift* – O gás injetado pode mudar a composição química do petróleo. Isso deve ser considerado e avaliado antes da instalação de um sistema de injeção a gás em um poço produtor <sup>[22]</sup>.

### II.7.2 Mudança Mecânica

O cisalhamento pode causar mudanças físicas na composição do petróleo por dois caminhos:

- Quando as resinas ou os agentes peptizantes do petróleo estão associados em um fraco equilíbrio com os asfaltenos, eles podem ser removidos do asfaltenos,

causando floculação. Isso pode ocorrer em condições encontradas próximas as bombas submersíveis na cabeça do poço, por exemplo.

- Sob certas condições de escoamento turbulento, pode-se ter quedas de pressões localizadas. Isso pode ter o mesmo efeito sobre a estabilidade do asfalto que uma queda de pressão do sistema. Mesmo que a queda de pressão seja temporária, os problemas podem acontecer porque o processo de floculação do asfalto é irreversível<sup>[61]</sup>.

Mudanças de pressão e temperatura podem também mudar o equilíbrio dos agentes peptizantes e asfaltos.

### *II.7.3 Ação Elétrica*

Os asfaltos são polares e geralmente pouco carregados. Essas cargas atuam como forças estabilizantes. Como a partícula asfáltica carregada escoa sobre uma superfície, uma corrente potencial pode ser formada, perturbando as forças elétricas e causando agregação e floculação dos asfaltos. Essa corrente potencial pode acontecer na formação, nas tubulações, etc<sup>[61]</sup>.

Acredita-se que a corrente potencial é função do regime de escoamento, da parede da tubulação, condutividade, propriedades físico-químicas do petróleo e propriedades elétricas do asfalto<sup>[13]</sup>. A temperatura também desempenha um papel importante. A corrente potencial é diretamente afetada pela facilidade de difusão das partículas de asfaltos na superfície. Assim, pode-se notar que o fluxo pode também desempenhar um papel importante<sup>[22]</sup>.

## **II.8 SOLUBILIDADE DE ASFALTOS**

A solubilidade é um parâmetro utilizado para avaliar o quanto a quantidade máxima de um soluto que pode estar dissolvido em um solvente sob certas condições físicas (pressão, temperatura, pH, etc.). A solubilidade de um composto pode ser alterada quando ocorre uma mudança nas condições de pressão, temperatura e/ou composição<sup>[22]</sup>. Por isso é importante conhecer o conceito de solubilidade para tentar

entender os problemas com os asfaltenos e para se conseguir as melhores soluções para resolvê-los.

Diversos autores apresentaram modelos macroscópicos para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido entre os asfaltenos e o petróleo, assumindo que os asfaltenos são solúveis no óleo e que a precipitação é termodinamicamente reversível. Utilizando esse ponto de vista, examina-se a aplicabilidade e consequências da utilização da teoria clássica da solução e o comportamento da reversibilidade no comportamento dos asfaltenos em solução. Estes modelos esbarram nesta questão da reversibilidade, pois sabe-se que uma vez precipitado, não há como o asfalteno voltar para a solução<sup>[61]</sup>.

Diversos estudos sobre a precipitação estão sendo feitos, mas ainda não se conseguiu resultados satisfatórios nesta área.

## **II.9 PROBLEMAS CAUSADOS PELA DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS**

Quando os asfaltenos estão presentes no petróleo cru, eles podem causar problemas severos ao processo e em qualquer outro ponto, desde a formação até a refinaria. Os asfaltenos floculados podem depositar em qualquer lugar no sistema de produção de petróleo. Esta deposição “downhole” pode causar diversos problemas<sup>[13]</sup>:

- Entupimento de bombas e tubulação;
- Restrição no escoamento devido à tubulação ou equipamento entupido;
- Dano na formação;

Em equipamentos de tratamento da produção na superfície, a deposição de asfaltenos pode causar problemas na interface óleo-água e no fundo de alguns vasos, como por exemplo<sup>[13]</sup>:

- Entupimento de equipamento;
- Escoamento restrito pelo equipamento;
- Aumento na quantidade de sólidos e carreamento de óleo para sistemas de produção de água;
- Falhas no fundo de tanques;
- Estabilidade para emulsões de água em óleo em equipamentos de tratamento, prejudicando o processo de separação óleo/água;
- Problemas na interface óleo/água;

A deposição de asfaltenos pode restringir o escoamento nas tubulações. Eles podem também carrear óleo para a linha de gás e causar problemas na gestão de gás em separadores e compressores.

## II.10 TRATAMENTO DE ASFALTENOS

Operadores dos campos de petróleo desenvolveram produtos químicos para prevenir e remediar problemas associados a produção de petróleo. Dentre estes problemas, a solução para a precipitação e deposição de asfaltenos vem sendo estudada por várias décadas <sup>[40]</sup>.

Durante estes estudos verificou-se que é necessário seguir certos procedimentos para buscar soluções para os problemas encontrados. O levantamento de informações para aplicações de controle de asfaltenos envolve dois passos simples <sup>[13]</sup>:

*Determinar a causa raiz do problema:* Primeiramente, é necessário determinar a presença de asfaltenos. Os depósitos puros de asfaltenos são solúveis em Aromáticos, mas são insolúveis em pentano ou hexano. Além disso, quando aquecidos, os asfaltenos não fundem como os depósitos de parafinas. Depois, é necessário determinar a causa do problema. Caso estejam presentes asfaltenos no petróleo, precisa-se determinar por que foi formado o depósito ou sua floculação. É sempre bom avaliar a operação de produção desde o ponto onde alterou o equilíbrio, pois ele pode ser o responsável pela desestabilização dos asfaltenos.

*Determinar o local e a extensão do problema:* Verificar dados de produção, falha nos dados e relatórios de manutenção de vasos são essenciais para descobrir o local e a extensão do depósito de asfaltenos. Após, é necessário fazer testes que ajudem a determinar onde os depósitos estão ocorrendo e, conseqüentemente, determina-se o melhor local de injeção de produtos químicos para o controle de asfaltenos. Esses testes baseiam-se na dissolução do asfalteno em tolueno e precipitação de alcanos com baixo peso molecular. Se as leituras do teste diminuem de um ponto para o outro, isso indica a precipitação de asfaltenos entre dois pontos de amostragem. Uma vez que a presença de asfaltenos floculados está confirmada, a causa raiz está determinada e sabe-se a extensão do problema, os próximos passos são a remediação e o controle. Após a formação de asfaltenos, é fundamental a sua remoção para evitarmos problemas futuros. Eles devem ser removidos mecânica/fisicamente e/ou por métodos químicos. O método físico mais



utilizado é o de *pigging*, onde um equipamento no formato de uma bala de revólver (*pig*) é lançado na tubulação e varre todo o asfalteno que está entupindo o caminho do óleo.



**Figura 8:** *Pig* <sup>[13]</sup>

A vantagem da remoção física é o fato de poder ser mais rápida e mais econômica do que a remoção química quando se trata de depósitos de grandes volumes ou de linhas completamente obstruídas. As desvantagens são a inexistência de métodos físicos para limpeza perto da cabeça do poço e o custo para colocar esses depósitos depois de removidos, pois estes não podem retornar ao sistema de produção. Já o método químico de remediação mais utilizado é o de solventes, sendo os aromáticos (xileno, tolueno, nafta) os mais utilizados no tratamento de asfaltenos.

Para depósitos de asfaltenos na cabeça do poço, os solventes aromáticos são utilizados ou uma mistura entre solvente/dispersantes. Estes solventes podem ser recirculados no poço, bem como na remediação em tanques e equipamentos de superfície.

Os solventes quando utilizados em conjunto com os pigs são eficientes na remoção de depósitos de asfaltenos em tubulações.

As vantagens da remoção química são a real disponibilidade destes produtos químicos nos campos de petróleo, a habilidade de remoção próximo a cabeça do poço e, na maioria dos casos, baixo custo total nesta remediação <sup>[13]</sup>.

Imediatamente após a remoção dos depósitos de asfaltenos, um programa para ou prevenção da formação de futuros depósitos deve ser iniciado. Dependendo da causa raiz do problema, o controle pode ser feito ou por mudança no processo operacional ou por tratamento químico <sup>[13]</sup>.

Há algumas funções operacionais que podem afetar a formação de depósito de asfalto. Dentre elas estão a mistura de de óleos de diferentes reservatórios. Então, quando possível, a mistura de petróleo incompatível deve ser evitada. Outra operação que pode ser crítica é a operação de estimulação com ácidos. Os dispersantes devem ser incluídos na mistura ácida para evitar que os asfaltos desestabilizados não aglomerem. É importante também manter a pressão do sistema para evitar que qualquer mudança de pressão não resulte em aglomeração de asfalto e consequente precipitação.

Contudo, se o problema é mais severo ou mais frequente, a utilização do solvente torna o processo economicamente inviável. Já os dispersantes podem ser aplicados utilizando tratamento em batelada ou contínuo. Os dispersantes ajudam o asfalto floculado permanecer disperso no óleo. A vantagem dos dispersantes é o seu baixo custo comparado aos inibidores. A desvantagem é que eles não previnem que a floculação aconteça. Ao invés disso, eles só fazem com que o asfalto permaneça se movendo, disperso em solução <sup>[61]</sup>. Assim, o asfalto pode aglomerar e depositar em outro ponto do sistema ou em algum equipamento.

Para solucionar as desvantagens dos outros métodos químicos, chegou-se em um produto que agisse antes de ocorrer a floculação do asfalto e a prevenisse, o estabilizando. Esse produto é o inibidor de asfalto. Acredita-se que os inibidores de asfalto agem da mesma maneira que as resinas, que interagem com os asfaltos, estabelecendo as micelas de asfaltos no petróleo cru <sup>[13]</sup>.

Esses inibidores apresentam uma associação mais forte com os asfaltos do que as resinas naturais e são capazes de estabilizá-los mesmo com grandes mudanças de pressões, temperatura, cisalhamento e ambiente químico. O aspecto importante neste caso é que os inibidores de asfalto devem ser adicionados antes que os asfaltos desestabilizem e floculem <sup>[13]</sup>.

Devido estas propriedades dos inibidores, estes foram tema deste projeto final de curso, onde foi feita a modelagem termodinâmica de um processo no qual estudou-se o desempenho de inibidores de asfaltos comerciais e realizou-se a avaliação econômica de qual inibidor apresentou-se mais viável economicamente e qual apresentou o melhor desempenho nas condições propostas.

## **II.11 TESTES EM LABORATÓRIO DE INIBIDORES E DISPERSANTES**

A previsão do depósito de asfaltenos por um teste de laboratório é extremamente difícil devido a problemas em manter a pressão e temperatura das amostras de óleo nas mesmas condições do poço. Algumas técnicas são então usadas para estimar estes riscos.

O teste mais importante para medir a estabilidade dos asfaltenos em uma amostra de óleo particular e o relativo desempenho dos inibidores de asfaltenos é o Teste do Ponto de Floculação de Asfaltenos. Este teste mede a quantidade de luz que é transmitida por uma solução de óleo em tolueno, titulada com hexano. Quando adiciona-se hexano, a solução se torna mais clara e a transmitância cresce. Quando uma quantidade suficiente de hexano é adicionada, os asfaltenos floculam. Acontecendo esse fenômeno, ocorre uma ligeira diminuição na transmitância, que é o que define o ponto de floculação <sup>[13]</sup>. Após feito isso, faz-se o mesmo teste com a adição de inibidores de asfaltenos. O inibidor que mais desloca o ponto de floculação é o melhor produto para o óleo.

Há também dois testes de campo essenciais para o programa de controle de inibição de asfaltenos. Um deles é o Teste de Barreira de asfaltenos, que é feito para ajudar a determinar a tendência de um petróleo precipitar asfaltenos <sup>[13]</sup>. Fazendo esse teste em diversos pontos do sistema de produção é possível determinar onde os depósitos ocorrem e definir o melhor ponto de injeção de produtos químicos. O outro teste é o Teste de Dispersante de Asfalteno. Este teste é usado para determinar o relativo desempenho dos diferentes produtos químicos para controle de asfaltenos. Ele apresenta características muito semelhantes ao Teste do Ponto de Floculação de Asfaltenos<sup>[13]</sup>.

Estes testes são importantíssimos para definir qual o produto químico ideal a ser utilizado no sistema e os pontos de injeções ótimos para que o controle da precipitação de asfaltenos seja o melhor possível.

## **II.12 INJEÇÃO DE INIBIDORES DE ASFALTENOS NO PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO**

As técnicas tradicionais de tratamento com inibidores de asfaltenos envolvem tratamento contínuo. Como deve-se injetar o inibidor e o dispersante antes que os asfaltenos floculem, a injeção é feita por uma bomba na cabeça do poço por um tubo capilar ou pelo umbilical. A partir deste ponto de injeção, os produtos químicos devem

ser completamente misturados ao petróleo cru para que o tratamento aconteça perfeitamente.

Após a injeção, é feito um monitoramento do processo, onde são feitos os testes de laboratório citados acima, monitora-se a pressão da tubulação e checa-se o fundo de vasos de separação para o caso de qualquer presença de asfaltenos.

Neste Capítulo foi feita uma abordagem geral do petróleo e de um de seus maiores problemas: a precipitação de asfaltenos. Assim, foi possível introduzir conceitos relevantes para o tema abordado neste trabalho. No próximo capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para a modelagem termodinâmica do caso em estudo.

## CAPÍTULO III – METODOLOGIA

Inicialmente será feita uma breve abordagem dos princípios teóricos a partir dos quais a metodologia foi estruturada. Em seguida serão detalhados todos os procedimentos e considerações adotadas para a modelagem e simulações realizadas, levando em conta os dados reais de um poço de exploração de petróleo e de dois inibidores comerciais de precipitação de asfalteno.

### III.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### III.1.1 Equilíbrio Sólido/Líquido (ESL)

Adotando a abordagem macroscópica para relacionar o comportamento de precipitação de asfaltenos, assumiu-se que os mesmos são termodinamicamente estáveis em petróleo. Assim, este trabalho adotou um modelo de equilíbrio sólido/líquido, no qual o asfalteno se encontrava em solução, precipitando em determinadas condições.

Segue-se um procedimento rigoroso de forma generalizada para o comportamento de fases líquidas e sólidas. O conhecimento do comportamento destas fases em equilíbrio é de vital importância para os processos de separação empregados na engenharia química.

Para que o sistema esteja em equilíbrio sólido/líquido é necessário, além da uniformidade de pressão e de temperatura, que a fugacidade de cada componente na fase líquida seja igual à fugacidade do componente na fase sólida.<sup>[52]</sup>

A Equação 1 estabelece este critério de isofugacidade para os componentes em equilíbrio, onde o índice *i* representa todas as espécies constituintes do sistema.<sup>[52]</sup>

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s \quad (1)$$

Onde:

$\hat{f}_i^l$  - Fugacidade da espécie *i* na fase líquida;

$\hat{f}_i^s$  - Fugacidade da espécie *i* na fase sólida.

Com a introdução dos coeficientes de atividade na Equação 1, tem-se a seguinte equação<sup>[52]</sup>:

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \quad (2)$$

Em que:

$x_i$  - Fração molar da espécie i na fase líquida;

$z_i$  - Fração molar da espécie i na fase sólida

$\gamma_i^l$  - Coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida;

$\gamma_i^s$  - Coeficiente de atividade da espécie i na fase sólida;

$f_i^l$  - Fugacidade da espécie i pura na fase líquida;

$f_i^s$  - Fugacidade da espécie i pura na fase sólida;

A Equação 2 pode ser rearranjada da seguinte maneira:<sup>[52]</sup>

$$\psi_i = \frac{f_i^s}{f_i^l} \quad (3)$$

$$x_i \gamma_i^l = z_i \gamma_i^s \psi_i \quad (4)$$

Assim, a variável criada  $\psi_i$  é calculada através de uma forma expandida, através da multiplicação do numerador e do denominador pela fugacidade da espécie i na fase líquida e pela fugacidade da espécie i na fase sólida, estando ambas as fugacidades calculadas na pressão do sistema e na temperatura de fusão da espécie i. Esta manipulação da variável  $\psi_i$  resulta na seguinte expressão:<sup>[52]</sup>

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(Tm_i, P)} \cdot \frac{f_i^s(Tm_i, P)}{f_i^l(Tm_i, P)} \cdot \frac{f_i^l(Tm_i, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (5)$$

Onde:

$T$  - Temperatura do sistema;

$Tm_i$  - Temperatura de fusão da espécie i pura

$P$  - Pressão do sistema.

O segundo termo da Equação 5 representa a razão entre as fugacidades da espécie  $i$  pura na condição de equilíbrio sólido/líquido. Portanto, no ponto de fusão da espécie  $i$  pura, há igualdade de fugacidade e com isso o segundo termo da Equação 5 é unitário. Consequentemente<sup>[52]</sup>:

$$\Psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(Tm_i, P)} \cdot \frac{f_i^l(Tm_i, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (6)$$

Desta forma, são necessárias expressões para o efeito da temperatura sobre a fugacidade para avaliação do  $\Psi_i$ <sup>[52]</sup>.

O conhecimento de  $G/RT$  como função de suas variáveis canônicas permite a avaliação de todas as outras propriedades termodinâmicas e consequentemente, contém implicitamente informações completas de propriedades. Por não haver meios experimentais para explorar essa característica geradora de outras propriedades termodinâmicas através do conhecimento de  $G/RT$ , faz-se uso de propriedades residuais<sup>[52]</sup>.

Estas expressões podem ser obtidas, conforme será mostrado, a partir da manipulação das equações a seguir<sup>[52]</sup>:

$$\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT} \quad (7)$$

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial \left( \frac{G_i^R}{RT} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_i^R}{RT^2} \quad (8)$$

Onde:

$\phi_i$  - Coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  pura;

$G_i^R$  - Energia de Gibbs residual da espécie  $i$ ;

$R$  - Constante universal dos gases;

$H_i^R$  - Entalpia residual da espécie  $i$ .

Como:

$$\phi_i = f_i / P \quad (9)$$

Tem-se que <sup>[52]</sup>:

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P \quad (10)$$

Através da integração da Equação 8 para uma fase de  $T_{m_i}$  até  $T$ , obtém-se <sup>[52]</sup>:

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_{m_i}, P)} = \exp \int_{T_{m_i}}^T -\frac{H_i^R}{RT^2} dT \quad (11)$$

Usando a Equação 11 separadamente para a fase sólida e líquida e substituindo as expressões resultantes na Equação 6, uma expressão exata para  $\Psi_i$  é encontrada <sup>[52]</sup>:

Após a adoção da seguinte identidade <sup>[52]</sup>:

$$-(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}) = -\left[ (H_i^s - H_i^{ig}) - (H_i^l - H_i^{ig}) \right] = H_i^l - H_i^s \quad (12)$$

A equação para  $\Psi_i$  é simplificada para <sup>[52]</sup>:

$$\psi_i = \exp \int_{T_{m_i}}^T \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT \quad (13)$$

Onde:

$H_i^s$  - Entalpia da espécie  $i$  na fase sólida;

$H_i^l$  - Entalpia da espécie  $i$  na fase líquida;

$H_i^{ig}$  - Entalpia da espécie  $i$  como gás ideal.

A determinação da integral da Equação 13 é feita como se segue:

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^T C_{p_i} dT \quad (14)$$

$$C_{p_i}(T) = C_{p_i}(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^T \left( \frac{\partial C_{p_i}}{\partial T} \right)_P dT \quad (15)$$

Onde:

$C_{p_i}$  - Capacidade calorífica da espécie  $i$ .

Substituindo a Equação 15 na Equação 14, tem-se para cada fase:



$$H_i(Tm_i) + Cp_i(Tm_i)(T - Tm_i) + \int_{Tm_i}^T \int_{Tm_i}^T \left( \frac{\partial Cp_i}{\partial T} \right)_P dTdT \quad (16)$$

Aplicando a Equação 16 separadamente para cada fase e substituindo o resultado obtido na Equação 13, após a integração da equação resultante chega-se ao seguinte resultado<sup>[52]</sup>:

$$\int_{Tm_i}^T \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RTm_i} \left( \frac{T - Tm_i}{T} \right) + \frac{\Delta Cp_i^{sl}}{R} \left[ \ln \frac{T}{Tm_i} - \left( \frac{T - Tm_i}{T} \right) \right] + I \quad (17)$$

$$I = \int_{Tm_i}^T \frac{1}{RT^2} \int_{Tm_i}^T \int_{Tm_i}^T \left[ \frac{\partial (Cp_i^l - Cp_i^s)}{\partial T} \right] dTdTdT \quad (18)$$

Onde:

$\Delta H_i^{sl}$  - Variação de entalpia da espécie i na fusão (calor de fusão);

$\Delta Cp_i^{sl}$  - Variação da capacidade calorífica da espécie i com a fusão;

$Cp_i^l$  - Capacidade calorífica da espécie i na solução líquida;

$Cp_i^s$  - Capacidade calorífica da espécie i na solução sólida.

Assim, a combinação das Equações 4, 13, 17 e 18 estabelece uma base formal para solução de problemas envolvendo equilíbrio sólido/líquido. No entanto, as equações 17 e 18 são raramente mantidas rigorosamente. Sendo assim, geralmente são feitas algumas simplificações deste modelo para aplicações de engenharia.<sup>[52]</sup>

Embora a pressão tenha sido tratada como uma variável termodinâmica nas deduções, raramente seu efeito é incluído em aplicações práticas. Além disso, a variável  $I$  (Equação 18) representa uma contribuição de segunda ordem e também é normalmente desprezada. Já a variação da capacidade calorífica com a fusão pode ser significativa, mas contribui pouco para o entendimento qualitativo do equilíbrio sólido/líquido e nem sempre estes valores estão disponíveis<sup>[52]</sup>.

Desta forma, considerando  $I$  e  $\Delta Cp_i^{sl}$  desprezíveis, a combinação das Equações 13, 17 e 18 resulta em<sup>[52]</sup>:

$$\psi_i = \exp \frac{\Delta H_i^{sl}}{RTm_i} \left( \frac{T - Tm_i}{T} \right) \quad (19)$$

Assim, com as simplificações propostas, para solucionar problemas envolvendo equilíbrio sólido/líquida, basta resolver as Equações 4 e 19<sup>[52]</sup>.

Observando estas equações, verifica-se que é necessário o conhecimento de expressões que estabeleçam uma dependência entre os coeficientes de atividade de cada componente em cada fase com a temperatura e a composição. Estas expressões podem ser obtidas através de modelos termodinâmicos de  $G^E(T, \text{composição})$  para as soluções líquida e sólida. Além disso, também é necessário o conhecimento das propriedades de temperatura e entalpia de fusão dos componentes puros<sup>[52]</sup>.

### III.1.2 Método de contribuição de grupos

O método de contribuição de grupos parte do princípio que uma molécula pode ser “construída” pelos grupos funcionais que a constituem e admitindo que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais. Assim, as propriedades de uma mistura podem ser obtidas pela soma das contribuições individuais de cada grupo funcional que constitui esta mistura<sup>[45]</sup>.

Embora a hipótese de aditividade seja uma aproximação, já que a presença de outros grupos funcionais na mistura afeta a influência específica de um dado grupo, esta simplificação permite que diversas misturas sejam representadas a partir de um número relativamente pequeno de grupos funcionais<sup>[45]</sup>.

A simplificação proposta por métodos baseados neste conceito permite boas aproximações para que sistemas relativamente complexos tornem-se tratáveis<sup>[45]</sup>.

Diversos métodos para estimativa de propriedade estão fundamentados no conceito de contribuição de grupos. Nas próximas Seções deste trabalho serão apresentados o método UNIFAC para cálculo de coeficiente de atividade e o método de Joback para cálculo de propriedades de componentes puros, ambos baseado neste conceito.

### III.1.3 Método UNIFAC

Este método está baseado no conceito de contribuição de grupos, onde uma mistura pode ser considerada uma solução das unidades estruturais de que as moléculas

são formadas. Estas unidades estruturais são denominadas de subgrupos e a grande vantagem do método UNIFAC é que um número relativamente pequeno de subgrupos se combina para formar um número muito grande de moléculas. Quando é possível construir uma molécula com mais de uma combinação de subgrupos, a combinação escolhida é aquela que apresenta menor número de subgrupos diferentes. [52]

O método UNIFAC está baseado no método UNIQUAQ, para qual os coeficientes de atividade são obtidos a partir da adição de um termo combinatorial ( $\gamma_i^C$ ), que leva em conta as diferenças de tamanho e de forma das moléculas, com um termo residual ( $\gamma_i^R$ ), que leva em conta as interações moleculares. [52]

Assim, os coeficientes de atividade não dependem apenas das propriedades  $R_k$  e  $Q_k$  dos subgrupos, mas também de interações entre eles representadas pelo parâmetro de interação binária  $a_{mk}$ . [52]

A propriedade  $R_k$  representa o volume relativo do subgrupo e a propriedade  $Q_k$  representa a área superficial relativa do mesmo. Já no que diz respeito ao parâmetro  $a_{mk}$ , os subgrupos similares estão relacionados a um grupo principal, de forma que todos os subgrupos pertencentes ao mesmo grupo principal são considerados idênticos em relação às interações entre grupos. Conseqüentemente, são identificados como pares dos grupos principais os parâmetros que caracterizam interações entre grupos. [52]

Os parâmetros  $R_k$ ,  $Q_k$  e  $a_{mk}$  são tabelados e seus valores podem ser obtidos na literatura. [38]

O equacionamento para estimar o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) pelo método UNIFAC é apresentado a seguir: [52]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (22)$$

Os parâmetros para as Equações 21 e 22 são determinados como se segue: [52]

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (23)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (24)$$

$$\tau_{mk} = \exp - \frac{a_{mk}}{T} \quad (25)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (26)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (27)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (28)$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (29)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (30)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (31)$$

O subscrito  $i$  identifica as espécies, e  $j$  é um índice mudo que é utilizado em todas as espécies. O subscrito  $k$  identifica os subgrupos,  $m$  é um índice mudo que é utilizado em todos os subgrupos. A grandeza  $v_k^{(i)}$  é o número de subgrupos do tipo  $k$  em uma determinada molécula da espécie  $i$  [52].

O modelo UNIFAC é vastamente utilizado em trabalhos de engenharia química e em aplicações industriais quando há a necessidade do conhecimento do coeficiente de atividade, mas não se tem parâmetros experimentais do sistema sob análise [45]. Desta forma, diversos trabalhos envolvendo estudo de equilíbrio de fases e simulação e otimização de processos de separação fazem uso deste modelo. Por esta razão este modelo está implementado na maioria dos simuladores comerciais [45].

Apesar de suas muitas aplicações, o modelo UNIFAC apresenta algumas limitações no seu uso, algumas inerentes ao modelo enquanto outras são consequência do banco de dados utilizados originalmente. Dentre as limitações deste modelo, pode-se citar: não faz distinção entre isômeros; limitações de temperatura para as quais o modelo é válido; não abrange sistemas com eletrólitos e polímeros; efeitos de proximidade não são levados em conta [45].

Por este motivo, diversas modificações foram propostas ao modelo UNIFAC original, visando eliminar ou amenizar suas limitações. Dentre as propostas de modificação, uma das mais promissoras é o modelo modificado UNIFAC-Dortmund<sup>[45]</sup>. Sendo assim, o modelo UNIFAC-Dortmund foi escolhido para estimar os coeficientes de atividade neste trabalho e maiores detalhes deste modelo são apresentados na Seção III.1.4.

#### III.1.4 Método modificado UNIFAC-Dortmund

Este método apresenta várias vantagens quando comparado com o método UNIFAC original. As principais vantagens obtidas com este método são: melhor descrição da dependência do coeficiente de atividade com a temperatura; melhor descrição do comportamento de sistemas a diluição infinita; resultados mais próximos da realidade para sistemas envolvendo moléculas com tamanhos muito diferentes.<sup>[19]</sup>

Pelas vantagens apresentadas, este método é capaz de prever valores de coeficientes de atividade mais próximos da realidade e com isso fornecer melhores resultados em aplicações industriais para projetos de processos de separação quando não se tem dados experimentais disponíveis.<sup>[19]</sup>

A partir de comparações de resultados experimentais com resultados obtidos por diversos métodos de contribuição de grupos, o método modificado UNIFAC-Dortmund se destaca, apresentando comportamento mais próximo da realidade.<sup>[19]</sup>

Esta melhoria dos resultados se dá pela modificação do termo combinatorial do modelo original e pela inclusão de parâmetros de contribuição de grupo com dependência da temperatura.<sup>[19]</sup>

O equacionamento do método UNIFAC modificado é muito semelhante ao método original, apresentando modificações em apenas duas equações do método original, além da inclusão de uma nova equação.<sup>[19]</sup>

A Equação 21 do termo combinatorial é modificada empiricamente para que seja possível lidar com componentes com grandes diferenças em tamanho. Assim, para este método, a Equação 21 é substituída pela equação a seguir:<sup>[19]</sup>

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i' + \ln J_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (32)$$

Nesta equação surge um novo parâmetro ( $J_i'$ ) que é calculado pela seguinte equação: [19]

$$J_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (33)$$

Já a outra modificação inserida neste método se dá na Equação 25. Esta equação é modificada para permitir melhor descrição do comportamento do coeficiente de atividade como função da temperatura. Esta modificação se dá pela inclusão de parâmetros de interação de grupos com dependência da temperatura, conforme mostrado abaixo: [19]

$$\tau_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk} + b_{mk}T + c_{mk}T^2}{T}\right) \quad (34)$$

Todos os outros parâmetros são calculados da mesma forma que o método UNIFAC original mostrado na Seção III.1.3.

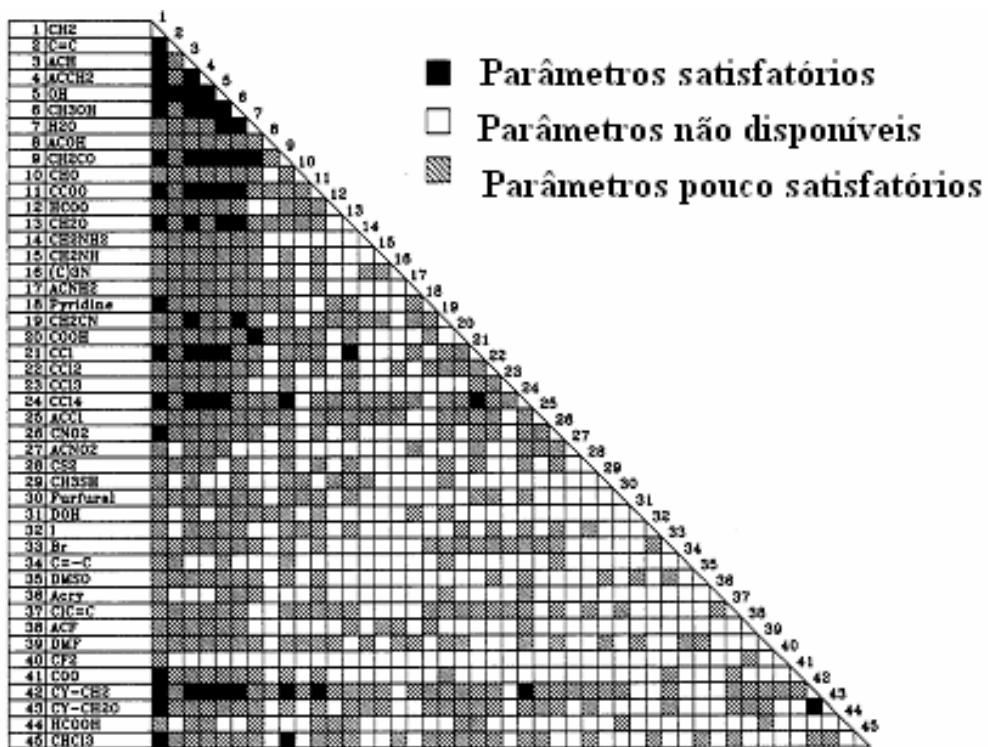


Figura 9: Matriz com o status dos parâmetros do método UNIFAC-Dortmund.[19]

Nesta figura os quadrados pretos representam que o dado para a interação entre os grupos é satisfatório, o quadrado hachurado representa que o dado para a interação entre os grupos não é completamente satisfatório e o quadrado em branco indica que não é conhecido o parâmetro de interação entre os grupos.<sup>[19]</sup>

Os parâmetros de interação de grupos ( $a_{mk}$ ,  $b_{mk}$  e  $c_{mk}$ ) e os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  dos subgrupos para o cálculo do coeficiente de atividade de sistemas não eletrolíticos são tabelados e seus valores são encontrados na literatura.<sup>[19]</sup>

Vale ressaltar que estes valores são diferentes dos parâmetros fornecidos para o método UNIFAC original e deve-se evitar utilizar estes parâmetros fora do intervalo de 20 – 125 °C, pois estes podem gerar resultados errôneos.<sup>[19]</sup>

### III.1.5 Método de Joback

Este método é aplicado para a predição de onze propriedades termodinâmicas importantes para componentes puros comumente utilizadas, a partir de sua estrutura molecular<sup>[26]</sup>.

Por se tratar de um método de contribuição de grupos, utiliza informações básicas dos grupos funcionais que constituem a molécula. Assim, a cada grupo funcional estão associados parâmetros para cada propriedade, sendo a propriedade do componente puro calculada como uma função da soma dos parâmetros dos grupos funcionais que o constituem.<sup>[26]</sup>

Diferentemente do método UNIFAC, o método Joback não leva em consideração interações entre grupos, usando apenas contribuições aditivas para predizer as propriedades termodinâmicas. Esta simplificação faz com que o número de parâmetros para a predição destas propriedades seja reduzido.<sup>[26]</sup>

A popularização e o sucesso deste método se deram pela sua simplicidade. No entanto este método apresenta suas limitações. Uma delas está na lista de grupos funcionais que nem sempre é capaz de descrever suficientemente compostos largamente usados, por exemplo, não há distinção entre grupos aromáticos e grupos cíclicos<sup>[18]</sup>.

Embora este método seja capaz de predizer diversas propriedades, serão apresentadas apenas as equações para o cálculo da temperatura e entalpia de fusão, pois são as propriedades de interesse deste trabalho.

$$Tm = 122 + \sum_k N_k Tm_k \quad (35)$$

$$\Delta H^{sl} = -0.88 + \sum_k N_k \Delta H_k^{sl} \quad (36)$$

Onde:

$Tm$  - Temperatura de fusão de um componente puro;

$\Delta H^{sl}$  - Entalpia de fusão do componente puro;

$Tm_k$  - Contribuição do grupo k para a temperatura de fusão;

$\Delta H_k^{sl}$  - Contribuição do grupo k para a entalpia de fusão;

$N_k$  - Número de repetições do grupo k<sup>[38]</sup>.

A tabela contendo os valores para a contribuição individual de cada grupo está disponível no Anexo I na Seção VIII.1.

A nomenclatura utilizada nas Equações 35 e 36 foram modificadas em relação à fonte de referência para se adequar a nomenclatura adotada neste trabalho. Já a Equação 36 e os parâmetros de grupos para o cálculo da entalpia de fusão foram modificados de forma que a unidade da entalpia de fusão dos grupos estejam em kJ/mol.

Vale lembrar que o método apresentado pode ser utilizado como uma estimativa para as propriedades, devendo sempre que possível utilizar dados experimentais.

## III.2 ESTUDO DE CASO

### III.2.1 Dados Referentes ao Problema Analisado

Os dados apresentados nesta Seção foram obtidos com uma empresa especializada no fornecimento de produtos químicos durante as etapas de exploração e processamento de petróleo. Os dados obtidos com esta empresa foram: análise SARA de um petróleo que apresenta problemas de precipitação de asfalteno; condições de pressão e temperatura na cabeça do poço e na plataforma em que esse petróleo é explorado; e composição de dois inibidores de precipitação de asfaltenos produzidos e comercializados por esta empresa.



Além destes dados, a empresa forneceu a produtividade diária deste poço e informou que se trata de um poço de águas rasas, com aproximadamente cem metros de profundidade.

Por se tratar de dados sigilosos, a empresa solicitou que seu nome e os nomes dos inibidores de precipitação de asfalto avaliados nas simulações não fossem divulgados neste trabalho. Desta forma, os inibidores avaliados serão denominados de inibidor 1 e inibidor 2.

Os dados referentes aos sistemas que serão analisados são apresentados da *Tabela 1 à Tabela 4*:

***Tabela 1: Análise SARA do petróleo***

<b>Componentes</b>	<b>Nº do componente</b>	<b>Porcentagem mássica (wt%)</b>
Asfaltenos	1	10,43
Aromáticos	2	44,89
Resinas	3	14,21
Saturados	4	30,47

***Tabela 2: Composição do inibidor 1***

<b>Componentes</b>	<b>Nº do componente</b>	<b>Porcentagem mássica (wt%)</b>
Querosene	1	10 - 30
Tolueno	2	30 - 60
Etilbenzeno	3	0,1 - 1
Naftaleno	4	0,1 - 1

***Tabela 3: Composição do inibidor 2***

<b>Componentes</b>	<b>Nº do componente</b>	<b>Porcentagem mássica (wt%)</b>
Destilado Aromático Pesado	1	30 - 60
Querosene	2	10 - 30
Etilbenzeno	3	5 - 10
Naftaleno	4	5 - 10
Xileno	5	1 - 5
1,2,4-Trimetilbenzeno	6	1 - 5

**Tabela 4:** Condições operacionais aproximadas do poço

<b>Cabeça do poço</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	60
	<b>Pressão (psig)</b>	1357
<b>Plataforma</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	52
	<b>Pressão (psig)</b>	108
<b>Produção do poço</b>	<b>Bruta (m<sup>3</sup>/d)</b>	353,4
	<b>Petróleo (m<sup>3</sup>/d)</b>	51,9
	<b>Água (m<sup>3</sup>/d)</b>	301,5
<b>Massa específica do petróleo a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>		0,81

Foram encontrados na literatura dados referentes à análise SARA de diversas cargas de petróleo, além de patentes de diferentes inibidores de precipitação de asfaltenos. No entanto, preferiu-se adotar os dados fornecidos pela empresa para que todas as condições analisadas durante as simulações fossem referentes a um mesmo problema.

De posse destes dados, já é possível iniciar a escrita da rotina para predição do equilíbrio sólido/líquido durante a exploração do petróleo. Os detalhes desta modelagem e as considerações adotadas para isto são mostradas na Seção III.2.2.

### *III.2.2 Modelagem Termodinâmica do Sistema Analisado*

#### *III.2.2.1 Premissas e Considerações*

Uma das maiores dificuldades para a análise do petróleo é a impossibilidade de mapear todos os seus componentes, dado o elevado número de componentes. Trabalhar com pseudocomponentes minimiza esta dificuldade ao considerar moléculas representativas para grupos de compostos <sup>[21]</sup>.

Em um estudo de equilíbrio termodinâmico de uma mistura, é necessário considerar as propriedades de cada componente integrante da mesma. Ao trabalhar-se com a pseudocomposição, são necessárias as propriedades termodinâmicas das moléculas escolhidas para representar os componentes da amostra analisada <sup>[21]</sup>.

Desta forma, o petróleo foi dividido em quatro pseudocomponentes principais correspondentes a fração SARA: saturados; aromáticos, resinas; e asfaltenos <sup>[21]</sup>.

Já para os inibidores de precipitação, foram utilizadas as propriedades dos componentes que apresentam estrutura molecular definida e para os constituintes representados por frações do petróleo, foram adotados pseudocomponentes que fossem representativos para cada fração do petróleo contida no inibidor.

Outra consideração adotada foi que o único componente que precipita durante a etapa de exploração era o asfalteno. Assim, apenas o asfalteno pode estar em equilíbrio sólido/líquido e o sólido precipitado é asfalteno puro <sup>[44,12]</sup>.

Para a modelagem do problema, foi utilizado o modelo de equilíbrio sólido/líquido apresentado na Seção referente aos fundamentos teóricos, nas Equações 4 e 19.

O cálculo do coeficiente de atividade necessário para este modelo foi realizado pelo método UNIFAC-Dortmund, levando em conta as pseudocomposições dos sistemas analisados, pois descreve melhor o comportamento de sistemas com moléculas com tamanhos muito diferentes e devido às demais vantagens apresentadas na Seção III.1.4.

Quando não estavam disponíveis os parâmetros de interação binária entre dois grupos quaisquer, foi atribuído o valor zero.

Já com relação às propriedades do asfalteno puro, foi avaliada a possibilidade de utilizar dados estimados pelo método de contribuição de grupos de Joback e dados aproximados retirados da literatura.

Por não haver uma estrutura molecular definida para os asfaltenos e por suas propriedades variarem de acordo com o petróleo de origem <sup>[11]</sup>, foram avaliadas três estruturas moleculares propostas na literatura para o asfalteno. Como o peso molecular do asfalteno pode variar entre  $1 \times 10^3$  e  $2 \times 10^6$  g/gmol <sup>[42]</sup>, foram utilizados pesos moleculares médios e também foi avaliada a influência do peso molecular médio adotado nos resultados das simulações.

### *III.2.2.2 Representação dos Pseudocomponentes e Análise de Grupos e Subgrupos das Estruturas Moleculares pelo Método UNIFAC-Dortmund*

Durante as simulações, foram avaliados dois sistemas com composições diferentes, uma contendo o petróleo com o inibidor 1 e a outro contendo o petróleo com o inibidor 2. As estruturas moleculares dos pseudocomponentes que não apresentam

estruturas definidas (fração SARA e frações do petróleo) foram escolhidas de tal forma que fossem representativas para os componentes constituintes do sistema, sendo que no caso das estruturas moleculares dos asfaltenos e das resinas, utilizou-se estruturas propostas na literatura.

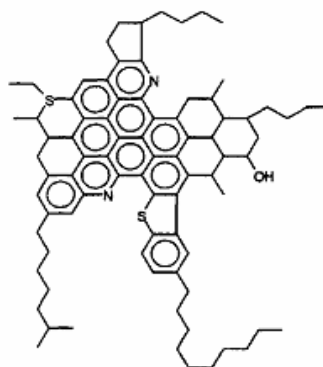
Devido às semelhanças estruturais (anéis aromáticos policondensados), foi adotado o mesmo pseudocomponente para representar as resinas e o destilado aromático pesado. Além disso, optou-se por representar a fração aromática com o naftaleno como pseudocomponente e para a fração asfalteno, foram utilizadas três estruturas moleculares distintas para avaliar sua influência nos resultados. Com base nestas informações e com os dados referentes às composições dos inibidores, obtiveram-se as seguintes pseudocomposições para os dois sistemas a serem analisados:

**Tabela 5: Pseudocomposição dos sistemas a serem analisados**

Pseudocomponentes		
Nº do componente	Sistema 1	Sistema 2
1	Asfalteno	Asfalteno
2	Aromático e Naftaleno	Aromático e Naftaleno
3	Resina	Resina e destilado aromático pesado
4	Saturados	Saturados
5	Querosene	Querosene
6	Tolueno	Etilbenzeno
7	Etilbenzeno	Xileno
8	-	1,2,4-Trimetilbenzeno

A seguir a representação da estrutura molecular de cada constituinte dos sistemas e a análise de grupos e subgrupos para cada uma delas:

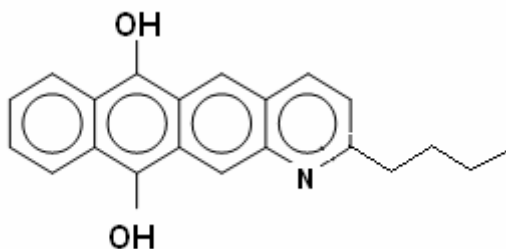
- Asfalteno



**Figura 10: Estrutura molecular proposta para o asfalteno (Estrutura 1) <sup>[7]</sup>**

**Tabela 6:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula de asfalto (Estrutura 1)

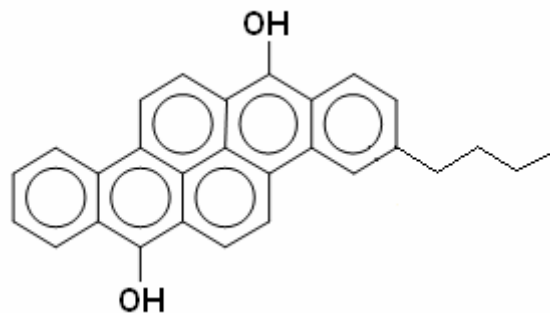
Asfalto - Estrutura 1			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	9
CH <sub>2</sub>	1	2	23
CH	1	3	8
ACH	3	9	8
AC	3	10	18
ACCH <sub>2</sub>	4	12	3
ACCH	4	13	3
OH	5	14	1
Piridina	18	38	2
CH <sub>2</sub> SH	29	60	2



**Figura 11:** Estrutura molecular proposta para o asfalto (Estrutura 2)<sup>[15]</sup>

**Tabela 7:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta de asfalto (Estrutura 2)

Asfalto - estrutura 2			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	1
CH <sub>2</sub>	1	2	3
ACH	3	9	6
AC	3	10	6
OH	5	14	2
Piridina	18	38	1

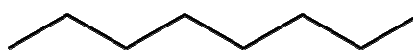


**Figura 12:** Estrutura molecular proposta para o asfalteno (Estrutura 3)<sup>[15]</sup>

**Tabela 8:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta de asfalteno (Estrutura 3)

Asfalteno - Estrutura 3			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	1
CH <sub>2</sub>	1	2	3
ACH	3	9	6
AC	3	10	6
OH	5	14	2
Piridina	18	38	1

- Saturados

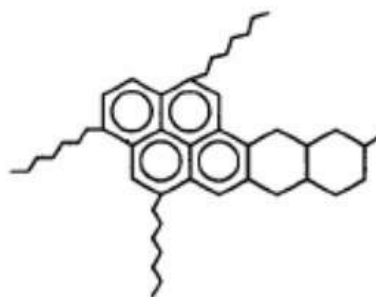


**Figura 13:** Estrutura molecular proposta para os saturados

**Tabela 9:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula proposta para representar os saturados

Saturados			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	2
CH <sub>2</sub>	1	2	6

- Resinas e destilado aromático pesado

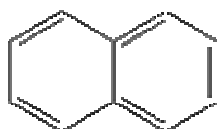


**Figura 14:** Estrutura molecular proposta para as resinas e o destilado aromático pesado.  
[29]

**Tabela 10:** Divisão de grupos e subgrupos para a molécula proposta de resinas e o destilado aromático pesado

Resinas - Destilado Aromático pesado			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	4
CH <sub>2</sub>	1	2	18
CH	1	3	3
ACH	3	9	5
AC	3	10	11
ACCH <sub>2</sub>	4	12	5

- Aromáticos e Naftaleno

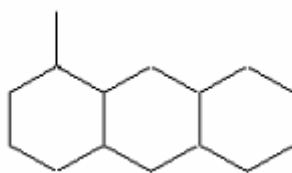


**Figura 15:** Estrutura molecular proposta para os aromáticos, molécula de naftaleno.

**Tabela 11:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula de naftaleno

Naftaleno - Aromático			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
ACH	3	9	8
AC	3	10	2

- Querosene

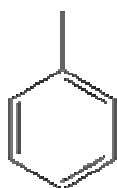


**Figura 16:** Estrutura molecular proposta para representar o querosene

*Tabela 12: Divisão de grupos e subgrupos para molécula representante do querosene.*

Querosene			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	3
CH <sub>2</sub>	1	2	7
CH	1	3	5

- Tolueno

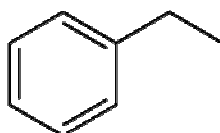


**Figura 17:** Estrutura molecular do tolueno

*Tabela 13: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de tolueno.*

Tolueno			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
ACH	3	9	5
AC	3	10	1
ACCH <sub>3</sub>	4	11	1

- Etilbenzeno



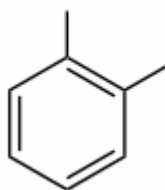
**Figura 18:** Estrutura molecular do etilbenzeno



*Tabela 14: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de etilbenzeno*

Etilbenzeno			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
CH <sub>3</sub>	1	1	3
ACH	3	9	5
AC	3	10	1
ACCH <sub>2</sub>	4	12	1

- Xileno

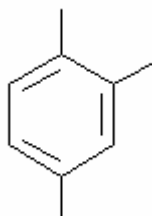


**Figura 19:** Estrutura molecular do xileno

*Tabela 15: Divisão de grupos e subgrupos para molécula de xileno.*

Xileno			
Subgrupo	Nº do grupo	Nº do subgrupo	Nº de Repetições
ACH	3	9	4
AC	3	10	2
ACCH <sub>3</sub>	4	11	2

- 1,2,4-Trimetilbenzeno



**Figura 20:** Estrutura molecular do 1,2,4-trimetilbenzeno

**Tabela 16:** Divisão de grupos e subgrupos para molécula de 1,2,4-trimetilbenzeno

<b>1,2,4-Trimetilbenzeno</b>			
<b>Subgrupo</b>	<b>Nº do grupo</b>	<b>Nº do subgrupo</b>	<b>Nº de Repetições</b>
<b>ACH</b>	3	9	3
<b>AC</b>	3	10	3
<b>ACCH<sub>3</sub></b>	4	11	3

### III.2.2.3 *Ánálise de grupos das estruturas moleculares do asfalto pelo método de Joback*

As tabelas apresentadas nesta Seção possuem a divisão de grupos pelo método de Joback para as três estruturas moleculares propostas para o asfalto. Esta análise de grupos será utilizada para estimar as propriedades do asfalto puro necessárias para o cálculo do equilíbrio sólido/líquido.

**Tabela 17:** Análise de grupos para a estrutura 1 do asfalto pelo método de Joback

<b>Asfalto - estrutura 1</b>		
<b>Grupo</b>	<b>Nº do grupo</b>	<b>Nº de Repetições</b>
<b>-CH<sub>3</sub></b>	1	10
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	2	21
<b>&gt;CH-</b>	3	1
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	11	5
<b>-CH&lt;</b>	12	10
<b>-CH=</b>	14	6
<b>&gt;C=</b>	15	30
<b>-OH</b>	20	1
<b>-N=</b>	35	2
<b>-S-</b>	41	2

*Tabela 18: Análise de grupos para a estrutura 2 do asfalto pelo método de Joback*

<b>Asfalto - estrutura 2</b>		
<b>Grupo</b>	<b>Nº do grupo</b>	<b>Nº de Repetições</b>
<b>-CH3</b>	1	1
<b>-CH2-</b>	2	3
<b>=C-</b>	14	8
<b>=C&lt;</b>	15	9
<b>-OH</b>	21	2
<b>=N-</b>	35	1

*Tabela 19: Análise de grupos para a estrutura 3 do asfalto pelo método de Joback*

<b>Asfalto - estrutura 3</b>		
<b>Grupo</b>	<b>Nº do grupo</b>	<b>Nº de Repetições</b>
<b>-CH3</b>	1	1
<b>-CH2-</b>	2	3
<b>=C-</b>	14	11
<b>=C&lt;</b>	15	13
<b>-OH</b>	21	2

Analisando os dados contidos nas tabelas, verifica-se que, apesar da complexidade estrutural dos pseudocomponentes escolhidos para representar o asfalto, a partir de um número relativamente pequeno de grupos é possível caracterizar estas estruturas.

#### *III.2.2.4 Dados Experimentais retirados da Literatura*

Com o propósito de averiguar se os resultados obtidos pelo método de Joback são pertinentes às propriedades reais do asfalto, nesta Seção serão apresentados alguns dados experimentais obtidos na literatura para as propriedades do asfalto, tais como peso molecular médio, temperatura de fusão e entalpia de fusão. Estes dados experimentais também serão utilizados como referência na determinação das condições dos casos de simulação, para avaliar qual o impacto gerado no resultado final de acordo com as propriedades informadas para o asfalto.

Em experimentos realizados através de aquecimento, em atmosfera inerte, de laminas finas de asfalto de cinco origens diferentes (“Arab Heavy”, “Arab Light”, “Athabasca”, “Gudao” e “Maya”) insolúveis em heptano, ficou evidenciado que a temperatura de fusão das amostras de asfalto varia de 214°C e 311°C [33].

Com relação à entalpia de fusão do asfalto, utilizou-se como referência a entalpia de fusão obtida através de análise DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) de uma amostra de petróleo iraniano, onde o valor obtido foi de 9.1J/g [62].

A massa molar média do asfalto depende da técnica de medição empregada, das condições em que a medição está sendo realizada e da origem do asfalto [4]. Na literatura podem-se encontrar diferentes valores para esta propriedade obtida experimentalmente, de acordo com a origem do petróleo. Como referência para este trabalho utilizou-se valores experimentais obtidos em duas fontes diferentes na literatura, ambos obtidos através de osmometria de pressão de vapor. Li *et al* obteve como resultado massa molar média de 1800 g/mol [28], já Groenzin *et al* obteve a massa molar média médio entre 3200 e 5200 g/mol para o asfalto insolúvel em pentano e massa molar média entre 4100 e 5400 g/mol para o asfalto insolúvel em heptano [20].

Estes dados experimentais também serão utilizados como referência na determinação das condições dos casos de simulação, para avaliar qual o impacto gerado no resultado final de acordo com as propriedades informadas para o asfalto.

### III.2.2.5 Procedimentos de Cálculo

O objetivo desta Seção é estabelecer um procedimento de cálculo para obter a fração molar de asfalto na fase líquida para uma dada condição de temperatura e vazão de inibidor.

Com base nas considerações feitas na Seção III.2.2.1, apenas o asfalto pode estar em equilíbrio sólido/líquido. Com isso existe apenas uma equação para o equilíbrio de fases. Como a fase sólida formada é constituída unicamente por asfalto, o coeficiente de atividade na fase sólida é 1 e a fração molar de asfalto na fase sólida também é 1. Desta forma, a partir da Equação 4, tem-se a seguinte equação para o equilíbrio sólido/líquido do asfalto:

$$x_1 \gamma_1^l = \psi_1 \quad (37)$$

Manipulando esta equação, tem-se:

$$x_1 \gamma_1' - \psi_1 = 0 \quad (38)$$

Substituindo  $\psi_1$  na Equação 38, conforme indicado na Equação 19, chega-se a:

$$x_1 \gamma_1' - \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RTm_1} \left( \frac{T - Tm_1}{T} \right) = 0 \quad (39)$$

A partir da Equação 39, defini-se a seguinte função objetivo:

$$F = x_1 \gamma_1' - \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RTm_1} \left( \frac{T - Tm_1}{T} \right) \quad (40)$$

Onde:

$F$  – Função objetivo.

Portanto, para solucionar o problema de equilíbrio sólido/líquido, basta encontrar quais os valores de  $x_1$  tornam a função objetivo  $F$  igual a zero.

No entanto, o coeficiente de atividade do asfalto na fase líquida é função da fração molar de todos os componentes que compõem o sistema sob análise. Como o único componente que precipita é o asfalto, o número de mols de todos os componentes na fase líquida com exceção do asfalto é constante. Assim, a única incógnita para encontrar a solução da função objetivo é a fração molar de asfalto na fase líquida.

A solução da função objetivo se dá através de um procedimento iterativo, que será detalhado posteriormente, e todas as etapas de cálculo são realizadas matricialmente. Abaixo segue uma legenda contendo as variáveis utilizadas ao longo do procedimento de cálculo e da elaboração da rotina em MATLAB:

*Legenda*

T – Temperatura;

VI – Vazão mássica de inibidor;

r – Razão entre a vazão de inibidor e a vazão de petróleo;

FRM1 – Vetor com a fração mássica dos componentes da fração SARA;

FRM2 – Vetor com a fração mássica dos componentes do Inibidor;

PM1 – Vetor com a massa molar dos componentes da fração SARA;

PM2 – Vetor com a massa molar dos componentes do inibidor;

VP – Vazão de petróleo;

ZP – Vetor com a fração molar dos componentes do petróleo no sistema;

ZI – Vetor com a fração molar dos componentes do inibidor no sistema;

Zg – Vetor com a fração molar global da fase líquida.

f- fração da quantidade total de asfalteno presente no sistema que está na fase líquida.

X – Vetor com a fração molar dos componentes na da fase líquida

g – índice mudo que percorre todos os componentes do petróleo

h – índice mudo que percorre todos os componentes do inibidor

j – índice mudo que percorre todos os componentes do sistema

NC – Número de componentes no sistema

I – Célula composta por matrizes, onde cada matriz representa a análise de grupos e subgrupos de um componente para o método UNIFAC-Dortmund.

Gruposjoback – matriz com a análise de grupos da estrutura do asfalteno pelo método joback

A seguir são enumeradas as etapas para a solução da função objetivo:

1) Definir as condições em que se quer avaliar o equilíbrio sólido/líquido: Definir a temperatura em Kelvin (T), o inibidor (1 ou 2) e a vazão de inibidor (VI) que se quer avaliar o equilíbrio sólido/líquido.

A vazão do inibidor é definida a partir da multiplicação da vazão de petróleo com o valor de r. Caso se queira avaliar o sistema sem a presença de inibidor, basta usar a vazão de inibidor igual a zero.

2) Determinar o vetor fração mássica dos componentes do petróleo (fração SARA): o vetor contendo as frações mássicas dos componentes do petróleo é obtido através dos dados fornecidos na análise SARA.

$$FRM1 = \begin{bmatrix} 0,1043 \\ 0,4489 \\ 0,1421 \\ 0,3047 \end{bmatrix} \quad (41)$$

Cada linha do vetor FRM1 representa a fração mássica de um componente da fração SARA e a numeração dos componentes nesse vetor está de acordo com a Tabela 1.

3) Calcular o vetor fração mássica de cada inibidor: Como os dados obtidos para a composição dos inibidores foram faixas de percentagem mássica para cada componente, adotou-se o ponto central da faixa de composição para cada componente e após este procedimento o vetor FRM2 foi obtido pela normalização das frações mássicas, para que a soma das frações mássicas de todos os componentes seja igual a um. As equações abaixo mostram este procedimento:

$$wt\%_i = \frac{wt\%2_i - wt\%1_i}{2} \quad (42)$$

$$FRM\ 2(i) = \frac{wt\%_i}{\sum_h wt\%_h} \quad (42)$$

Onde:

$wt\%1_i$  - Limite inferior de percentagem mássica do componente i;

$wt\%2_i$  - Limite superior de percentagem mássica do componente i;

$wt\%_i$  - Ponto central da percentagem mássica do componente i;

h - Índice mudo que percorre todas as espécies do inibidor.

Assim:

- Para o inibidor 1

$$FRM\ 2 = \begin{bmatrix} 0,3026 \\ 0,6808 \\ 0,0083 \\ 0,0083 \end{bmatrix} \quad (43)$$

- Para o inibidor 2

$$FRM\ 2 = \begin{bmatrix} 0,5233 \\ 0,2326 \\ 0,0872 \\ 0,0872 \\ 0,0349 \\ 0,0349 \end{bmatrix} \quad (44)$$

Cada linha do vetor FRM2 representa a fração mássica de um componente do inibidor e a numeração dos componentes nesse vetor está de acordo com a Tabela 2 para o inibidor 1 e de acordo com a Tabela 3 para o inibidor 2.

4) Determinação dos vetores com as massas molares:

- Petróleo (fração SARA)

Com exceção do asfalto, as massas molares dos constituintes do petróleo foram determinadas a partir das estruturas moleculares dos pseudocomponentes escolhidos para representá-los.

$$PM1 = \begin{bmatrix} PM1(1) \\ 128,17 \\ 618,46 \\ 114,08 \end{bmatrix} \quad (45)$$

Não foi definida a massa molar do asfalto no vetor PM1, pois foram efetuadas simulações com diferentes massas molares para o asfalto.

- Inibidores

As massas molares dos constituintes dos inibidores foram determinadas a partir das estruturas moleculares dos pseudocomponentes escolhidos para representá-los.

Inibidor 1

$$PM2 = \begin{bmatrix} 208 \\ 92,14 \\ 106,2 \\ 128,17 \end{bmatrix} \quad (46)$$

Inibidor 2

$$PM2 = \begin{bmatrix} 618,46 \\ 208 \\ 106,2 \\ 128,17 \\ 106,2 \\ 120 \end{bmatrix} \quad (47)$$



A numeração dos componentes no vetor PM1 segue a numeração descrita na *Tabela 1*, e a numeração dos componentes no vetor PM2 segue a numeração descrita na *Tabela 2* para o inibidor 1 e na *Tabela 3* para o inibidor 2.

5) Determinar a vazão mássica de petróleo: Foi informada a vazão volumétrica de petróleo produzido pelo poço. Portanto, é necessário converter este dado para vazão mássica para execução dos cálculos das frações molares dos componentes dos sistemas. Utilizou-se a massa específica do petróleo a 20°C fornecida para realizar esta conversão.

A densidade do petróleo varia de acordo com a temperatura em que ele se encontra. No entanto, a utilização deste dado não trará grandes impactos para efeitos de cálculo, pois ao longo dos cálculos utilizam-se frações mássicas e molares que não se alteram com a mudança da vazão de petróleo.

$$VP = 51.9 \frac{m^3}{d} \times 810 \frac{kg}{m^3} = 42039 \frac{kg}{d} \quad (48)$$

#### 6) Cálculo do vetor fração molar global da fase líquida

A fração molar global de cada componente do petróleo (fração SARA) no sistema analisado e dada pela equação 49:

$$ZP(i) = \frac{\frac{VP.FRM1(i)}{PM1(i)}}{\sum_g \frac{VP.FRM1(g)}{PM1(g)} + \sum_h \frac{VI.FRM2(h)}{PM2(h)}} \quad (49)$$

A fração molar global de cada componente do inibidor no sistema analisado e dada pela equação 50:

$$ZI(i) = \frac{\frac{VI.FRM2(i)}{PM2(i)}}{\sum_g \frac{VP.FRM1(g)}{PM1(g)} + \sum_h \frac{VI.FRM2(h)}{PM2(h)}} \quad (50)$$

Já a fração molar global na fase líquida para todos os componentes é dada pelo vetor abaixo:

$$Zg = \begin{bmatrix} ZP \\ ZI \end{bmatrix} \quad (51)$$

Como se optou por representar alguns constituintes do petróleo e do inibidor com o mesmo pseudocomponente, é necessário substituir os elementos correspondentes a estes pseudocomponentes do vetor  $Z_g$  pela sua soma, já que representam a fração molar de um mesmo pseudocomponente.

Assim, para o sistema 1 (petróleo + inibidor 1), o elemento  $Z_g(2)$  é substituído pela soma entre  $ZP(2)$  e  $ZI(4)$  e o elemento  $Z_g(8)$  é removido do vetor  $Z_g$ . Já para o sistema 2 (petróleo + inibidor 2), o elemento  $Z_g(2)$  é substituído pela soma entre  $ZP(2)$  e  $ZI(4)$  e o elemento  $Z_g(3)$  é substituído pela soma entre  $ZP(3)$  e  $ZI(1)$ , com isso os elementos  $Z_g(5)$  e  $Z_g(8)$  são removidos do vetor  $Z_g$ .

A numeração dos componentes no vetor  $ZP$  segue a ordem descrita na Tabela 1, a numeração dos componentes no vetor  $ZI$  segue a Tabela 2 para o inibidor 1 e a Tabela 3 para o inibidor 2. Já a numeração final dos componentes no vetor  $Z_g$  segue a ordem descrita na Tabela 5.

7) Informar as propriedades do asfalteno puro: Conforme foi mostrado, para o cálculo do equilíbrio sólido/líquido foi necessário o conhecimento da temperatura de fusão e da entalpia de fusão do asfalteno puro.

Estes dados foram estimados através do método de Joback, pelas equações mostradas na Seção III.1.5 e com a análise de grupos das estruturas moleculares propostas para o asfalteno na Seção III.2.2.3.

Outra possibilidade é a utilização de dados experimentais para o asfalteno puro.

O que vai determinar se os dados utilizados serão os dados estimados ou os dados com base em resultados experimentais será o caso que estiver sendo simulado, já que se pretende avaliar a influência dos valores destes dados no equilíbrio.

8) Estimativa inicial do fator  $f$  (fração de asfalteno na fase líquida): O fator  $f$  representa a fração da quantidade total de asfalteno presente no sistema que está na fase líquida. Assim,  $f$  igual a zero indica que todo asfalteno está na fase sólida e  $f$  igual a um indica que todo o asfalteno está na fase líquida.

Como o único componente que precipita é o asfalteno, e portanto o número de mols dos demais componentes na fase líquida é constante. O que ocasiona mudanças na fração molar dos componentes da fase líquida é a alteração do número de moles de asfalteno na fase líquida. Com isso, conclui-se que a única incógnita para solução do problema de equilíbrio sólido/líquido proposto é o fator  $f$ .

9) Calcular a fração molar de todos os componentes na fase líquida: Como na fase líquida apenas o número de moles de asfalto se altera durante a formação da fase sólida, a fração molar de cada componente na fase líquida é calculada com base na fração molar global ( $Z_g$ ) através de uma correção em função do fator  $f$  estimado.

Para seu cálculo deve-se multiplicar elemento a elemento o vetor  $Z_g$  por um vetor  $f'$ . O vetor  $f'$  apresenta o mesmo número de linhas que o vetor  $Z_g$ , sendo o elemento correspondente a linha do asfalto igual ao fator  $f$  e os demais elementos iguais a um. O vetor com a fração molar da fase líquida é obtido após a normalização do vetor resultante do produto entre os vetores  $Z_g$  e  $f'$ .

Para ilustrar este procedimento será utilizado como exemplo o sistema 1 (petróleo + inibidor 1) de forma literal, sem explicitar os valores de  $Z_g$  e de  $f$ .

$$Z_g = \begin{bmatrix} Z_g(1) \\ Z_g(2) \\ Z_g(3) \\ Z_g(4) \\ Z_g(5) \\ Z_g(6) \\ Z_g(7) \end{bmatrix} \quad (52) \quad f' = \begin{bmatrix} f \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (53)$$

$$x' = f' \times Z_g = Z_g = \begin{bmatrix} f \times Z_g(1) \\ Z_g(2) \\ Z_g(3) \\ Z_g(4) \\ Z_g(5) \\ Z_g(6) \\ Z_g(7) \end{bmatrix} \quad (54)$$

$$x(i) = \frac{x'(i)}{\sum_j x'(j)} \quad (55)$$

10) Calcular o coeficiente de atividade do asfalto na fase líquida: O cálculo do coeficiente de atividade do asfalto na fase líquida é feita pelo método modificado de UNIFAC-Dortmund utilizando os dados das análises de grupos e subgrupos dos

pseudocomponentes propostos na Seção III.2.2.2 e o vetor com a fração molar dos componentes do sistema obtidos na etapa 9. A seguir são apresentadas as equações para seu cálculo:

$$\gamma_1 = \exp(\ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R)$$

$$\ln \gamma_1^R = q_1 \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{1k}}{s_k} - e_{k1} \ln \frac{\beta_{1k}}{s_k} \right) \right] \quad (57)$$

$$\ln \gamma_1^C = 1 - J_1' + \ln J_1' - 5q_1 \left( 1 - \frac{J_1}{L_1} + \ln \frac{J_1}{L_1} \right) \quad (58)$$

Os parâmetros das equações acima são calculados conforme mostrado nas Seções III.1.3 e III.1.4.

11) Cálculo da função objetivo F: Nos itens anteriores foi mostrado como calcular ou como obter cada parâmetro da função objetivo F, sendo o valor da constante universal dos gases (R) igual a 8.314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

A solução do problema de equilíbrio sólido/líquido proposto é o valor do fator f que faz com que a função objetivo F seja igual a zero. Portanto a função objetivo F é solucionado numericamente utilizando como estimativa inicial o fator f proposto na etapa 8.

Se o valor de F for igual a zero, significa que a estimativa inicial do fator f é a solução do problema. Se F for diferente de zero, uma nova estimativa do fator f é adotada e todos os procedimentos de cálculo a partir da etapa 9 são realizados novamente com esta nova estimativa do fator f. Este procedimento é repetido até que o valor de F seja zero, indicando que a solução do problema foi encontrada.

O valor do fator f só apresenta significado físico se estiver entre zero e um, portanto valores fora dessa faixa indicam que não há equilíbrio de fases, estando todo o asfalto em uma única fase. Assim, valores do fator f maiores do que um representam que todo o asfalto está na fase líquida e valores do fator f menores do que zero representam que todo o asfalto está na fase sólida.

O objetivo ao se adicionar o inibidor de precipitação de asfaltenos à corrente de petróleo é de aumentar o valor do fator f, sendo a quantidade de inibidor ideal a menor quantidade que faz com que o fator f seja igual a um.

### III.3 Estrutura da rotina em MATLAB

Para o estudo do equilíbrio sólido/líquido do asfalteno, foi elaborado um programa em MATLAB para automatizar os procedimentos de cálculo apresentados na Seção III.2.2.5 através de uma rotina computacional, visto que o procedimento de cálculo é exaustivo. Com isso, torna-se muito mais fácil e rápido obter resultados do comportamento sólido/líquido do asfalteno nos sistemas sob análise, bastando alterar apenas as condições de simulação no programa. Nesta Seção, inicialmente é feita uma breve apresentação do software MATLAB, seguida da descrição de como o programa elaborado neste trabalho está estruturado.

MATLAB é uma abreviação para MATrix LABoratory, é um ambiente de programação de alto nível voltado para o cálculo numérico, possuindo características de aplicativo (facilidade para o usuário) e de linguagem de programação (flexibilidade)<sup>[16]</sup>. Este ambiente de programação permite o desenvolvimento de rotinas computacionais semelhantes às linguagens de programação de alto nível usuais (FORTRAN, PASCAL, etc.), mas dispendo de vários diferenciais fundamentais: poderosos recursos de processamento matricial, disponibilidade de grande número de alternativas para a apresentação gráfica de resultados e presença de vários algoritmos de métodos numéricos já embutidos (solução de sistemas lineares, determinação de raízes de um polinômio, interpolação, etc.). Apesar da sua grande versatilidade, o desenvolvimento de programas através do MATLAB é uma tarefa relativamente simples, graças a uma sintaxe mais enxuta <sup>[58]</sup>. Atualmente é amplamente usado nas diversas áreas da engenharia, matemática e física <sup>[1]</sup>.

O programa em MATLAB desenvolvido neste trabalho está habilitado para fornecer o fator  $f$  (fração de asfalteno na fase líquida) para as condições de simulação estabelecidas para o sistema sob análise. Além disso, a rotina permite que seja avaliado o valor do fator  $f$  para uma faixa de temperatura e de vazão de inibidor desejadas, bastando indicar o incremento entre um ponto e outro. Com isso, o programa gera uma matriz  $f$  onde cada elemento da matriz corresponde ao fator  $f$  calculado para uma combinação de vazão de inibidor e de temperatura do sistema para as faixas especificadas.

A partir dos dados contidos na matriz  $f$ , foram construídos uma série de gráficos para avaliar o comportamento do sistema, além de encontrar a vazão de inibidor necessária para fazer com que o fator  $f$  seja igual a um em cada temperatura. Vale lembrar, que em função dos modelos termodinâmicos utilizados e das considerações adotadas, a avaliação dos resultados gerados é qualitativa.

No Anexo V da Seção VIII.5, está disponível o programa elaborado neste trabalho para a avaliação qualitativa do equilíbrio sólido/líquido do asfalto e o detalhamento de sua estrutura. O módulo 1 está nomeado como “ESL” (ESL\_1 para o sistema 1 e ESL\_2 para o sistema 2), o módulo 2 como “myfun” e o módulo 3 como “UNIFAC”. O programa que indica quais parâmetros do método modificado UNIFAC-Dortmund são necessários é nomeado como “parametros” e se encontra no Anexo IV.

Os dados preenchidos no programa no Anexo V são referentes às simulações que obtiveram melhores resultados (menor vazão de inibidor necessária para fazer que o fator  $f$  seja 1).

#### **III.4 Casos simulados**

Conforme foi apresentado, o modelo proposto de equilíbrio sólido/líquido necessita de algumas propriedades do asfalto puro. Por não se ter estas propriedades para o asfalto contido na corrente do poço em estudo neste trabalho, serão utilizadas diferentes valores para a massa molar, para a temperatura de fusão e a para entalpia de fusão.

A escolha para estas propriedades está baseada nos dados obtidos experimentalmente na literatura e por estimativa pelo método de Joback. Assim, foram realizadas diferentes combinações com estas propriedades e com as três estruturas moleculares propostas para representar o asfalto, visando avaliar o impacto gerado no resultado final. Para cada combinação dessas variáveis foi realizada uma simulação.

Para a temperatura de fusão foram utilizados os limites e a média da faixa de temperatura obtida experimentalmente, além da temperatura estimada pelo método de Joback para a estrutura do asfalto selecionada. Ou seja, 214°C, 262,5°C, 311°C e o valor estimado pelo método de Joback de acordo com a estrutura de asfalto que estiver sendo simulada.

Os dados de entalpia de fusão simulados foram obtidos pelo método de Joback ou através do dado experimental fornecido na Seção III.2.2.4. Como a unidade do dado

experimental está em J/g, é necessário converter para kJ/mol. Assim nas simulações que utilizam este dado experimental, o valor fornecido foi multiplicado pela massa molar do asfalteno utilizada na simulação e convertido para kJ/mol.

Já para a massa molar média do asfalteno foram utilizadas as massas molares da estrutura do asfalteno simulada e três outros valores de massa molar média. A escolha das massas molares médias baseou-se nos dados experimentais, onde se procurou adotar valores que estejam na faixa de massa molar apresentada na Seção III.2.2.4. Foi encontrado na literatura um trabalho de modelagem termodinâmica de precipitação de asfaltenos que adota o peso molecular médio de 2000g/mol<sup>[21]</sup>. Assim, foram escolhidos os valores de 2000 g/mol, 2400 g/mol e 3500g/mol.

A Tabela 20 apresenta as condições em que cada simulação será realizada com base em diferentes combinações das propriedades mencionadas anteriormente. Para cada simulação foi estabelecida uma condição para a entalpia de fusão, a temperatura de fusão, a massa molar e estrutura molecular para o asfalteno.

**Tabela 20: Condições a serem simuladas**

				VI=0			
		$\Delta H_1^{sl}$ (kJ/mol)	$T_{m_1}$	PM (g/mol)	Estrutura 1	Estrutura 2	Estrutura 3
$\Delta H_1^{sl}$ função de PM	18,2	214°C (487K)	2000	Simulação 1	Simulação 14	Simulação 27	
	21,84		2400	Simulação 2	Simulação 15	Simulação 28	
	31,85		3500	Simulação 3	Simulação 16	Simulação 29	
	18,2	262,5°C (535.5K)	2000	Simulação 4	Simulação 17	Simulação 30	
	21,84		2400	Simulação 5	Simulação 18	Simulação 31	
	31,85		3500	Simulação 6	Simulação 19	Simulação 32	
	18,2	311°C (584K)	2000	Simulação 7	Simulação 20	Simulação 33	
	21,84		2400	Simulação 8	Simulação 21	Simulação 34	
	31,85		3500	Simulação 9	Simulação 22	Simulação 35	
$\Delta H_1^{sl}$ cte	21,84	262,5 (535,5)	2000	Simulação 10	Simulação 23	Simulação 36	
			2400	Simulação 11	Simulação 24	Simulação 37	
			3500	Simulação 12	Simulação 25	Simulação 38	
$\Delta H_1^{sl}$ por Joback	Calculado Por Joback	Calculado Por Joback	Calculado Pela estrutura	Simulação 13	Simulação 26	Simulação 39	

Ao executar cada simulação, as informações referentes a cada simulação foram inseridas no programa e selecionou-se uma faixa de temperatura em que as simulações seriam realizadas para encontrar  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$ . Inicialmente utilizou-se um incremento de 10K entre um ponto e outro na faixa de temperatura utilizada. Com isso foi possível identificar um intervalo mais restrito em que os valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  se encontravam.

Com esse intervalo restrito encontrado, a faixa de temperatura simulada foi reduzida e o incremento utilizado passou a ser de 1K.

Caso os valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  não estivessem na faixa de temperatura testada, uma nova faixa de temperatura era adotada. A orientação inicial para escolher qual faixa de temperatura deveria ser simulada está baseada nos limites de temperatura para os quais o método de UNIFAC-dortmund é válido (283K a 393K).

Ao longo das simulações, admitiu-se como zero o primeiro valor do fator  $f$  menor do que  $5 \times 10^{-4}$ . Esta consideração foi adotada porque em algumas simulações em que o valor do fator  $f$  era menor do que  $5 \times 10^{-4}$ , o número máximo de iterações definidas no programa era atingido ao utilizar como estimativa inicial o valor de  $f=0.5$ . Por este valor ser suficientemente pequeno, para os objetivos deste trabalho, foi considerado como zero para evitar que houvesse necessidade de alterar a estimativa inicial ao longo das simulações.

Inicialmente as simulações foram realizadas sem a presença de inibidor ( $VI=0$ ), com isso será determinada a faixa de temperatura em que cada simulação apresenta equilíbrio sólido/líquido. Assim,  $T_{inf}$  representa a maior temperatura para qual o fator  $f$  é igual a zero (asfalto completamente na fase sólida) e  $T_{sup}$  representa a menor temperatura para qual o fator  $f$  é igual a um (asfalto completamente na fase líquida). Para valores de temperatura entre  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  o sistema está em equilíbrio sólido/líquido.

Após a determinação da faixa de temperatura em que ocorre o equilíbrio de fases para cada simulação, foram escolhidas três simulações em função dos resultados obtidos, uma para cada estrutura molecular proposta para o asfalto.

Para cada uma das três simulações escolhidas foram realizadas novas simulações testando o efeito da adição do inibidor 1 e do inibidor 2, variando também a vazão de inibidor utilizada. A vazão do inibidor é obtida em função do valor de  $r$  (razão entre a vazão de inibidor e a vazão de petróleo). Assim, foram realizadas simulações variando o valor de  $r$  entre 0% e 0.1% com incremento de 0.01% e percorrendo toda a faixa de temperatura em que ocorre o equilíbrio de fases com o petróleo puro, e não apenas nas temperaturas  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$ .

Como resposta para estas simulações foram geradas tabelas com o fator  $f$  para cada combinação de vazão de inibidor e temperatura. Desta forma foram traçados gráficos para representar o comportamento dos sistemas e a eficiência dos inibidores.

Após a geração destes gráficos, foi realizado um estudo para obter a menor vazão de inibidor que fez com que o fator  $f$  seja igual a um na temperatura do petróleo



na plataforma (52°C), pois esta é a temperatura mais crítica para a precipitação do asfaleno durante a etapa de exploração.

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### IV.1 Propriedades do asfalto calculadas pelo método de Joback

A rotina computacional para o cálculo das propriedades necessárias para o estudo do equilíbrio sólido/líquido do asfalto está implementada no programa elaborado em MATLAB. Ao informar a divisão de grupos da estrutura do asfalto o programa calcula a temperatura de fusão e a entalpia de fusão do asfalto puro. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos para as três estruturas propostas para o asfalto neste trabalho.

*Tabela 21: Propriedades obtidas pelo método de Joback*

Estrutura	T <sub>m1</sub> (K)	ΔH <sub>1</sub> <sup>sl</sup> (kJ/mol)
1	2058,90	189,463
2	783,49	50,781
3	887,56	60,011

Analisando os resultados obtidos, é possível notar que há uma grande diferença entre os valores estimados para ambas as propriedades. Isto se deve ao caráter aditivo do método contribuição de grupos de Joback. Ou seja, quanto maior a estrutura molecular (maior quantidade de grupos) do pseudocomponente escolhido, maior será a probabilidade da propriedade estimada ser maior, pois o valor estimado para a propriedade não é função apenas da quantidade de grupos que compõem a molécula, mas também é função de quais grupos compõem a molécula.

Por esta razão, os valores obtidos para a estrutura 1 são bem superiores quando comparados com os obtidos para as estruturas 2 e 3. Já entre as estruturas 2 e 3, a diferença entre os resultados são menores por elas apresentarem maior semelhança estrutural.

Outro fato notado é que as propriedades estimadas pelo método de Joback são muito maiores do que os dados experimentais obtidos na literatura.

Assim, o método Joback não foi capaz de produzir resultados próximos aos valores reais das propriedades do asfalto para nenhuma das estruturas moleculares propostas para representá-lo.

Esta observação mostra que, pelo fato do asfalto não possuir uma estrutura molecular definida, o método de Joback não é uma boa alternativa para prever as propriedades do asfalto, pois dificilmente será possível representar o asfalto por um pseudocomponente que seja capaz de produzir resultados próximos a realidade.

#### IV.2 Parâmetros do modelo UNIFAC-Dortmund utilizados

Para identificar os parâmetros de quais grupos e subgrupos seriam utilizados ao longo das simulações propostas, executou-se o programa elaborado em MATLAB denominado “parametros”, conforme explicado na Seção III.3.

A partir das estruturas propostas, identificou-se na literatura os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  dos subgrupos e os parâmetros de interação binária  $a_{mk}$ ,  $b_{mk}$  e  $c_{mk}$

Estão disponíveis no Anexo II VIII.2, as tabelas com os parâmetros mencionados anteriormente que foram utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade ao longo das simulações.

#### IV.3 Resultados das simulações propostas

Na Tabela 20 foram estabelecidas as condições em que as simulações seriam realizadas. A Tabela 22 apresenta os resultados gerados pelo programa desenvolvido em MATLAB neste trabalho para estas simulações propostas.

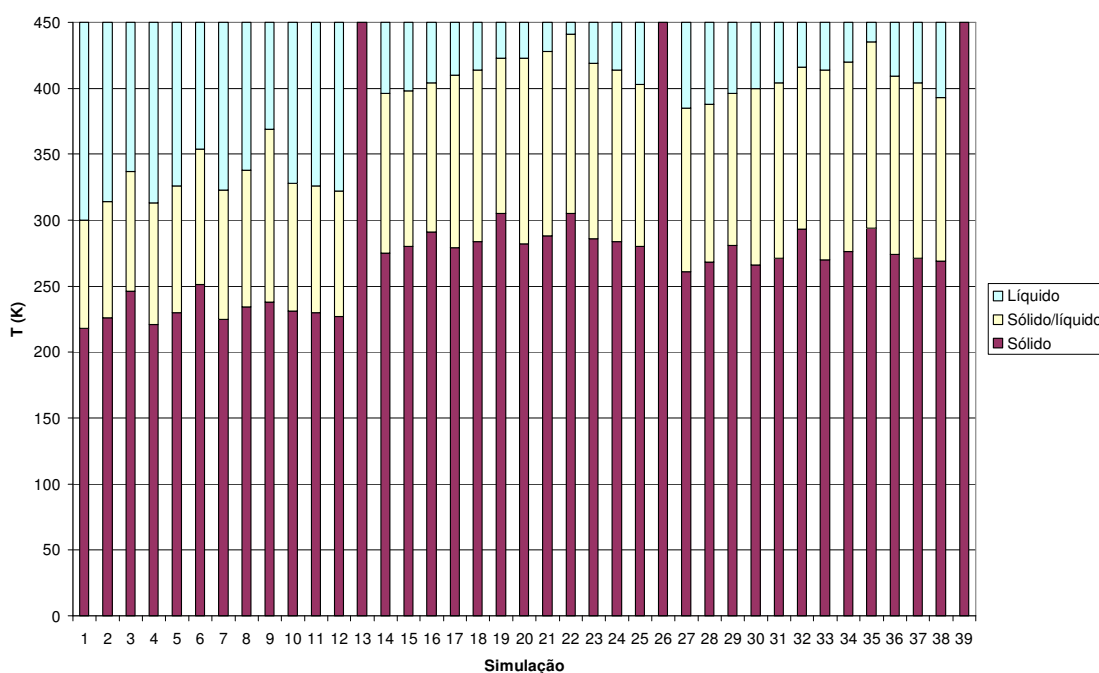
*Tabela 22: Resultados para as simulações propostas*

				VI=0					
				Estrutura 1		Estrutura 2		Estrutura 3	
				$T_{inf}$	$T_{sup}$	$T_{inf}$	$T_{sup}$	$T_{inf}$	$T_{sup}$
$\Delta H_1^{sl}$ função de PM	$\Delta H_1^{sl}$ (kJ/mol)	$T_{m1}$	PM (g/mol)						
	18,2	214°C (487K)	2000	218	300	275	396	261	385
	21,84		2400	226	314	280	398	268	388
	31,85		3500	246	337	291	404	281	396
	18,2	262,5°C (535,5K)	2000	221	313	279	410	266	400
	21,84		2400	230	326	284	414	271	404
	31,85		3500	251	354	305	423	293	416
	18,2	311°C (584K)	2000	225	323	282	423	270	414
	21,84		2400	234	338	288	428	276	420
31,85	3500		238	369	305	441	294	435	
$\Delta H_1^{sl}$ cte	21,84	262,5 (535,5)	2000	231	328	286	419	274	409
			2400	230	326	284	414	271	404
			3500	227	322	280	403	269	393
$\Delta H_1^{sl}$ por Joback	Calculado Por Joback	Calculado Por Joback	Calculado Pela estrutura	Nota 1		Nota 1		Nota 1	

Na Tabela 22 os resultados gerados para  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  para as simulações mostradas estão em Kelvin. Estes valores permitem o conhecimento do comportamento do equilíbrio sólido/líquido do asfalto em função da variação de alguns parâmetros referentes ao asfalto.

Nota 1: As simulações em que as propriedades foram estimadas pelo método de Joback e o PM1(1) foi obtido pela estrutura molecular adotada para representar o asfalto e apresentaram resultados iguais a zero para as condições de temperatura em que o método UNIFAC-Dortmund são válidos. Isto se deve ao fato de os valores para as propriedades estimadas pelo método de Joback serem muito elevadas, com isso o valor do  $\psi_1$  tende a zero e a solução da função objetivo  $F$  é zero. A Tabela 23 ilustra os valores obtidos para  $\psi_1$  para as simulações que utilizaram estas condições.

A Figura 21 representa graficamente os resultados mostrados na Tabela 22. Nas temperaturas inferiores a  $T_{inf}$  todo o asfalto está na fase sólida, na temperatura entre  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  o asfalto está em equilíbrio sólido/líquido e em temperaturas superiores a  $T_{sup}$  o asfalto está completamente na fase líquida.



**Figura 21:** Representação gráfica dos resultados obtidos com as simulações

Na Figura 21 é possível identificar as diferenças obtidas nos resultados ao simular condições distintas de entalpia, temperatura de fusão, massa molar e estrutura dos asfaltenos. Nela é possível verificar em qual faixa de temperatura ocorre o equilíbrio sólido/líquido entre o asfalto e o petróleo e a partir de quais temperaturas o

asfalteno encontra-se sob uma única fase. Em roxo, nota-se a faixa de temperatura na qual o asfalteno encontra-se totalmente no estado sólido, enquanto em azul percebe-se o mesmo totalmente em solução. Já a faixa de temperatura em amarelo é o local no qual é mostrado o equilíbrio sólido/líquido. Assim, é possível observar o comportamento da solução petróleo/asfalteno nas condições simuladas.

Quando o valor de  $T_{m1}$  é fixado e o valor de  $PM1(1)$  e de  $\Delta H_1^{sl}$  são aumentados, verifica-se que para cada estrutura os valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  também aumentam. Este mesmo comportamento nos valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  ocorre para cada estrutura quando os valores de  $PM1(1)$  e de  $\Delta H_1^{sl}$  são fixados e o valor de  $T_{m1}$  é aumentado. Em ambos os casos os aumentos gerados nos valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  não são tão elevados, mas pode-se observar que os resultados sofreram uma influência maior com a modificação das propriedades  $\Delta H_1^{sl}$  e  $PM1(1)$  do que com a alteração da  $T_{m1}$ .

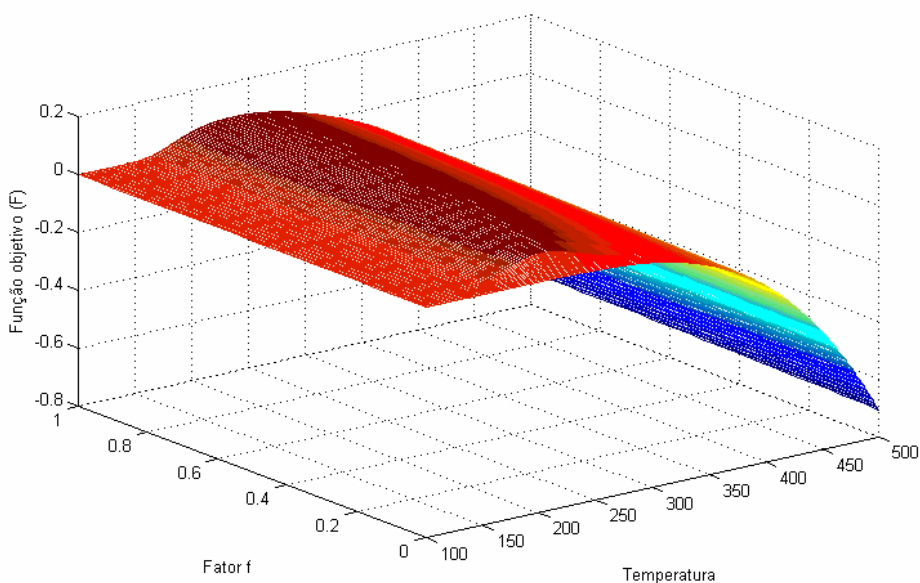
Nas simulações em que para cada estrutura as propriedades  $\Delta H_1^{sl}$  e  $T_{m1}$  foram fixadas e apenas o  $PM1(1)$  foi modificado, verificou-se que para o aumento de  $PM1(1)$  os valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  diminuíram muito pouco. Isto mostra que o valor adotado para a massa molar média do asfalteno não influencia isoladamente tanto nos resultados quanto o valor das propriedades  $T_{m1}$  e  $\Delta H_1^{sl}$ . Assim nas simulações em que  $T_{m1}$  foi fixado e o valor de  $PM1(1)$  e de  $\Delta H_1^{sl}$  foram aumentados, o aumento nos valores de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  foi consequência do aumento da propriedade  $\Delta H_1^{sl}$ . No entanto, os valores para  $\Delta H_1^{sl}$  estabelecidos nas condições de simulação foram obtidos como função do  $PM1(1)$ , pois o dado experimental utilizado como referência estava em J/g e havia a necessidade de convertê-lo para base molar.

Em todas as simulações em que as propriedades  $PM1(1)$ ,  $\Delta H_1^{sl}$  e  $T_{m1}$  foram fixadas e apenas a estrutura adotada para representar o asfalteno foi modificada, houve uma alteração muito grande nos resultados de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$ . Este fato evidencia que a escolha do pseudocomponente adequado para representar o asfalteno é crucial para geração dos resultados coerentes de equilíbrio sólido/líquido.

Em resumo, a variação de quaisquer parâmetros utilizados para o cálculo do equilíbrio sólido/líquido do asfalteno geram modificações nos resultados, mas as diferenças mais expressivas são ocasionadas pela mudança do pseudocomponente escolhido para representar o asfalteno, seguido da entalpia de fusão do asfalteno puro.

Apenas para ilustrar o comportamento da função objetivo F, a Figura 22 mostra uma superfície em que cada ponto pertencente à superfície corresponde a um valor de F para uma combinação de f e T, nas condições da simulação 5. A solução do problema de

equilíbrio sólido/líquido é dado pelas combinações de  $f$  e  $T$  que fazem com que  $F$  seja igual a zero. Assim os resultados das simulações são obtidos ao se calcular para cada valor  $T$  o valor de  $f$  que é necessário para que  $F$  seja igual a zero. Curvas análogas a esta podem ser obtidas para demais simulações, inclusive levando em consideração a adição de inibidor. A rotina para geração desta superfície se encontra no Anexo VI VIII.6.



**Figura 22:** Superfície definida pela função objetivo  $F$

**Tabela 23:** Resultados para as simulações com propriedades estimadas pelo método de Joback

Simulação	Condições simuladas				$\psi_1$	
	Estrutura	$T_{m1}$ (K)	$\Delta H_1^{sl}$ (kJ/mol)	PM1(1)	T=283K	T=393K
13	1	2058,90	189,463	1194	6,87E-31	4,22E-21
26	2	783,49	50,781	317	1,03E-06	4,33E-04
39	3	887,56	60,011	378	2,85E-08	3,59E-05

Desta forma, o método de Joback não se mostrou aplicável para estimar as propriedades do asfalto puro e portanto não gera resultados coerentes para estudo do equilíbrio sólido/líquido do asfalto.

#### IV.4 Simulações escolhidas para avaliar os inibidores

Visando avaliar a influência que os inibidores geram no equilíbrio de fases do asfalto, escolheu-se as simulações 5, 14 e 27 para realizar este estudo. O critério para a escolha destas simulações está baseado no fato de  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  estarem próximos aos limites de temperatura para o qual o método UNIFAC-Dortmund é válido e pela proximidade entre a temperatura do petróleo na plataforma e a  $T_{sup}$ , pois possivelmente quanto maior for esta proximidade, menor será a vazão de inibidor necessária para fazer com que todo o asfalto esteja na fase líquida na condição de temperatura da plataforma. Isso pode ser explicado pelo caráter exponencial do  $\psi$  presente na Equação 19. A simulação 5 apresentou  $T_{inf}$  de 230K e  $T_{sup}$  de 326K.

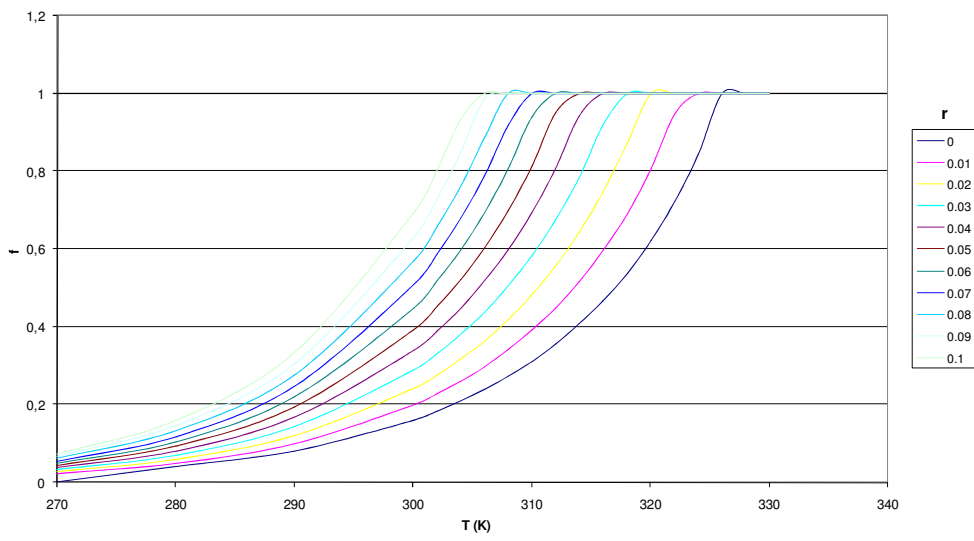
Este estudo foi realizado da seguinte forma, para cada condição em que as simulações escolhidas foram realizadas, foram realizadas novas simulações variando a razão entre a vazão do inibidor e a vazão de petróleo ( $r$ ) entre 0 e 0.1 com o incremento de 0.01 e variando a temperatura entre  $T_{inf}$  e  $T_{sup}$  com o incremento variando ao longo da simulação. Com isso o programa gera como resultado uma matriz  $f$ , onde cada elemento representa uma combinação entre um valor de  $r$  e um valor de  $T$ .

O objetivo ao se adicionar o inibidor é fazer com que para uma dada temperatura o valor do fator  $f$  aumente à medida que o valor de  $r$  aumente. O ideal é fazer com que o fator  $f$  seja igual a um na temperatura de interesse.

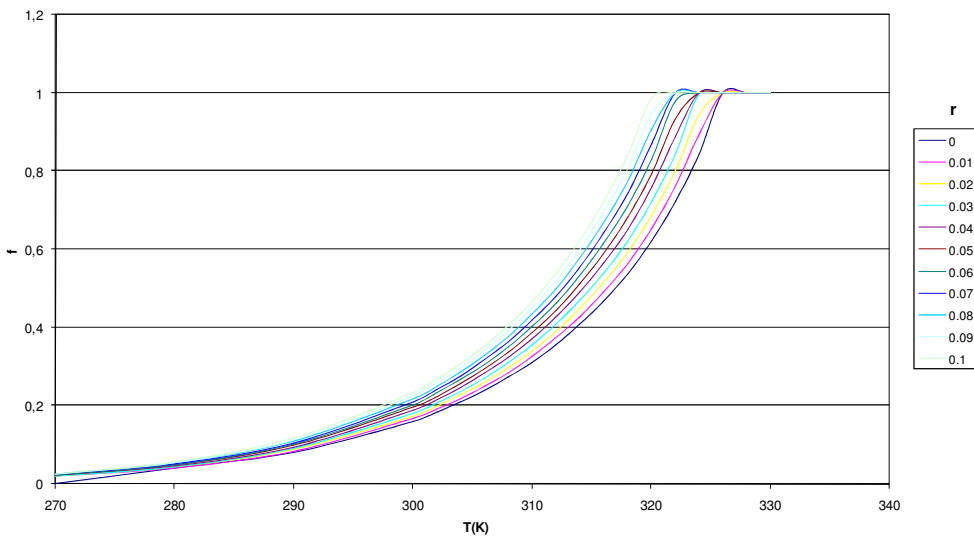
Nesta seção serão apresentados os gráficos criados a partir dos dados obtidos através de simulações para cada inibidor testado. As tabelas contendo os dados utilizados para a geração destes gráficos estão disponíveis no Anexo III da Seção VIII.3 e auxiliam na análise dos resultados.

##### *IV.4.1.1 Avaliação do comportamento $f \times T$ das simulações escolhidas*

Nesta seção foram elaborados dois gráficos do comportamento  $f \times T$  para cada simulação escolhida, sendo um para cada inibidor comercial testado. Neste gráfico, cada curva representa um valor de  $r$  (vazão de inibidor / vazão de petróleo).

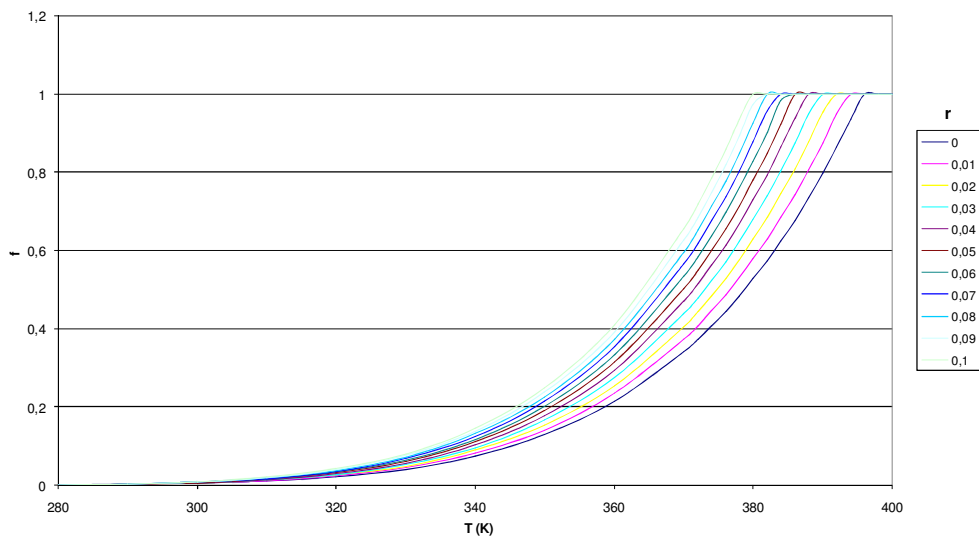


**Figura 23:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 1

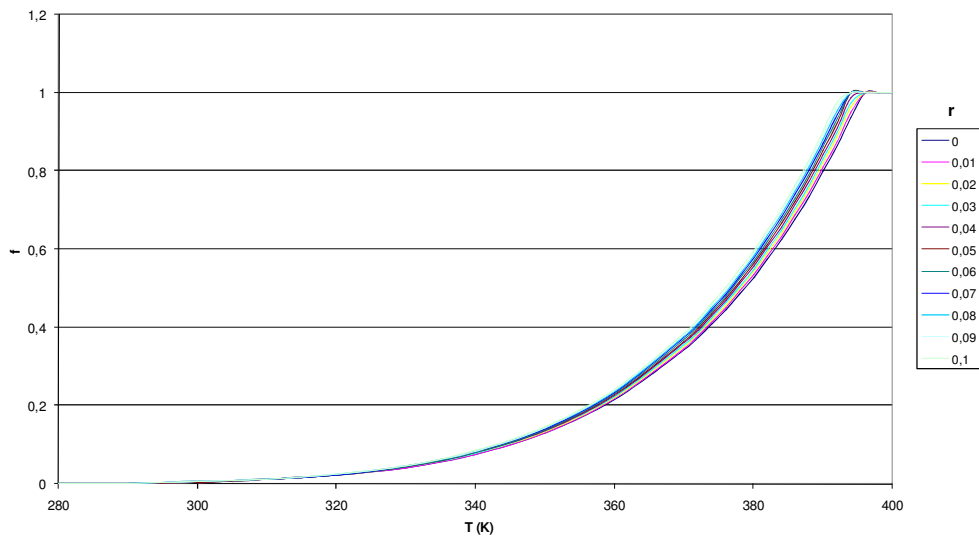


**Figura 24:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 2

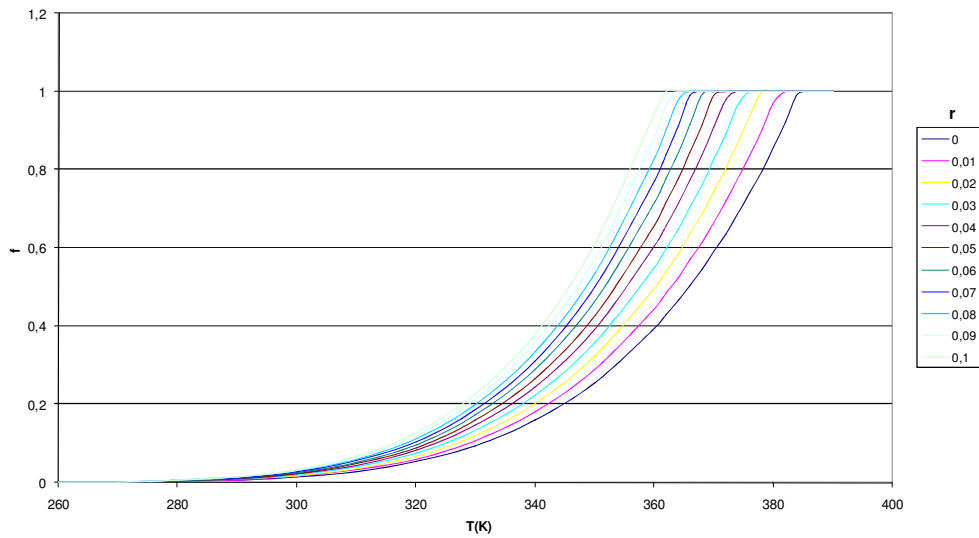




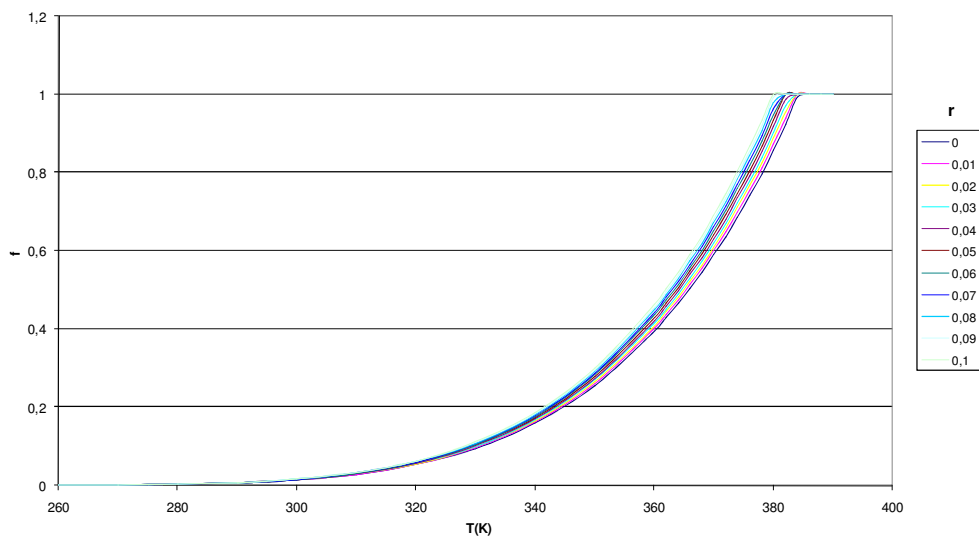
**Figura 25:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 1



**Figura 26:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 2



**Figura 27:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 1



**Figura 28:** Comportamento  $f \times T$  – simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 2

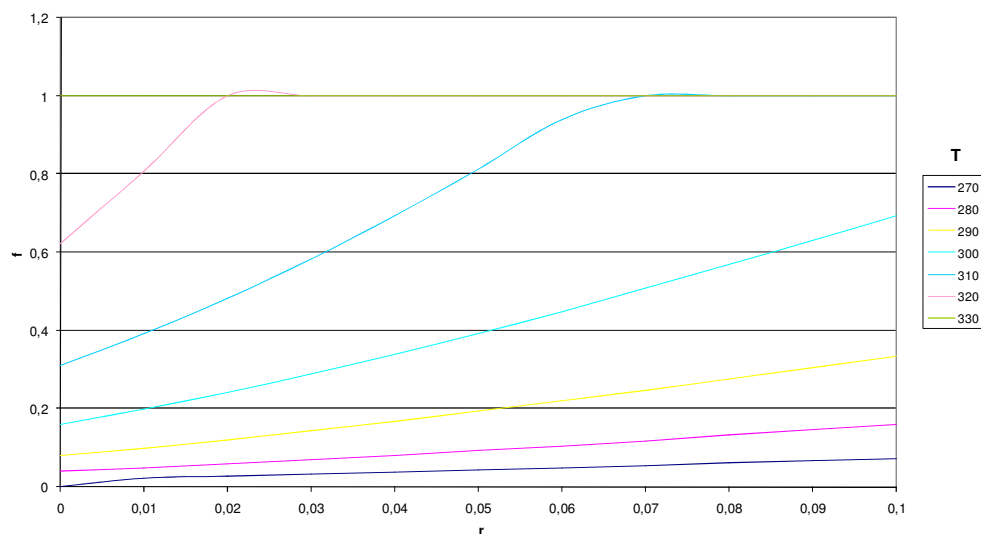
Comparando o comportamento  $f \times T$  entre a Figura 23 até Figura 28, verifica-se que em todos houve uma melhora nos resultados devido à adição de inibidor

Para avaliar qual inibidor apresentou o melhor desempenho para cada simulação escolhida, basta observar nos gráficos o deslocamento gerado nas curvas devido à adição de inibidor. Assim quanto maior for o deslocamento da curva para a esquerda à medida que se aumenta o  $r$ , melhores são os resultados obtidos pelo inibidor. Isto significa que, para cada simulação testada, o melhor inibidor é aquele que provoca um maior aumento no fator  $f$  quando comparado nas mesmas condições que o sistema sem inibidor.

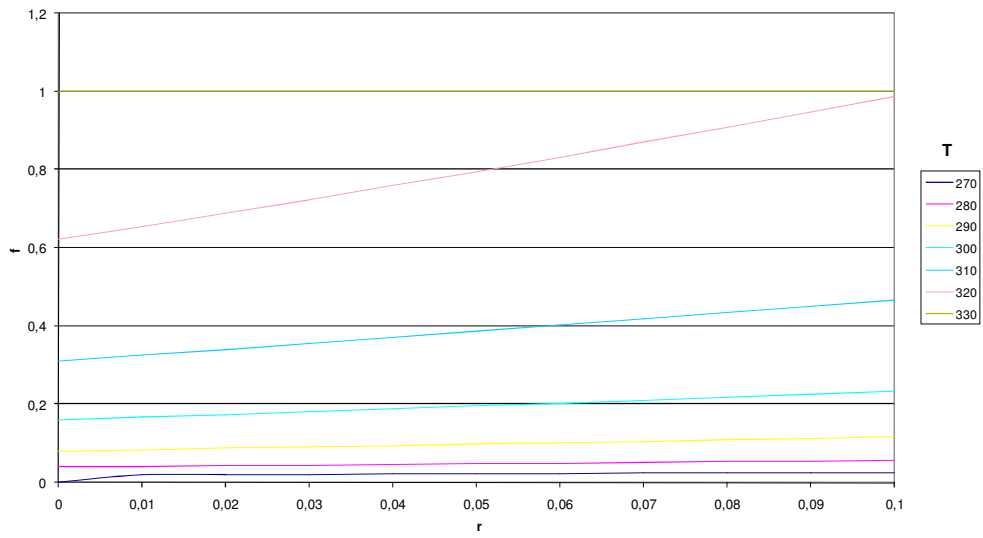
Comparando os efeitos do inibidor 1 e do inibidor 2 para cada simulação escolhida, o inibidor que apresenta melhor desempenho é o inibidor 1, pois para um mesmo valor de  $r$ , observou-se um maior valor do fator  $f$  para o inibidor 1. É possível notar que ambos os inibidores testados apresentaram melhores resultados a partir da simulação 5 (estrutura 1), seguido da simulação 27 (estrutura 3) e por último a simulação 14 (estrutura 2). Mais uma vez fica evidenciado a influência da escolha do pseudocomponente para representar o asfalteno no equilíbrio de fases, dado as diferenças nos resultados.

#### IV.4.1.2 Avaliação do comportamento $f \times r$ das simulações escolhidas

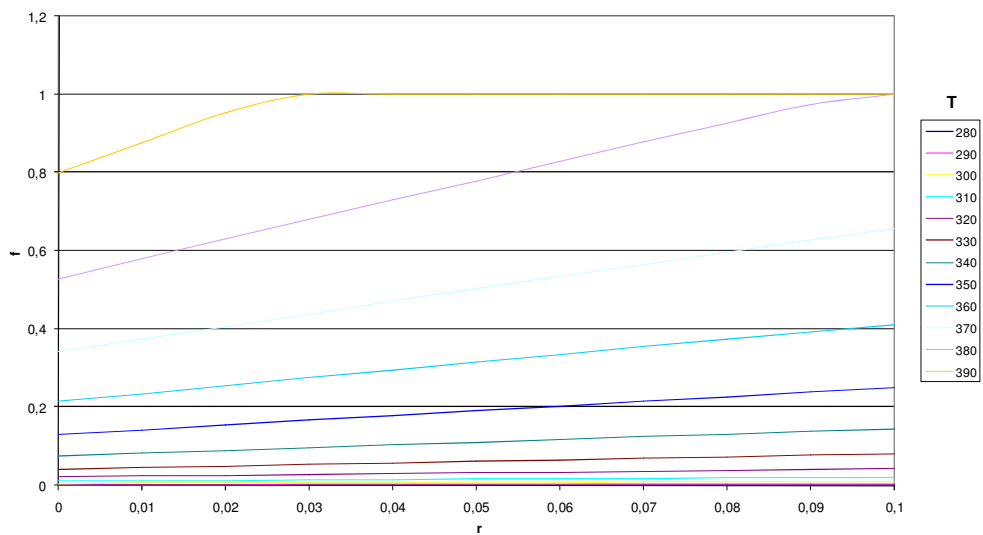
Nesta seção foram elaborados dois gráficos do comportamento  $f \times r$  para cada simulação escolhida, sendo um para cada inibidor comercial testado. Neste gráfico, cada curva representa um valor de temperatura.



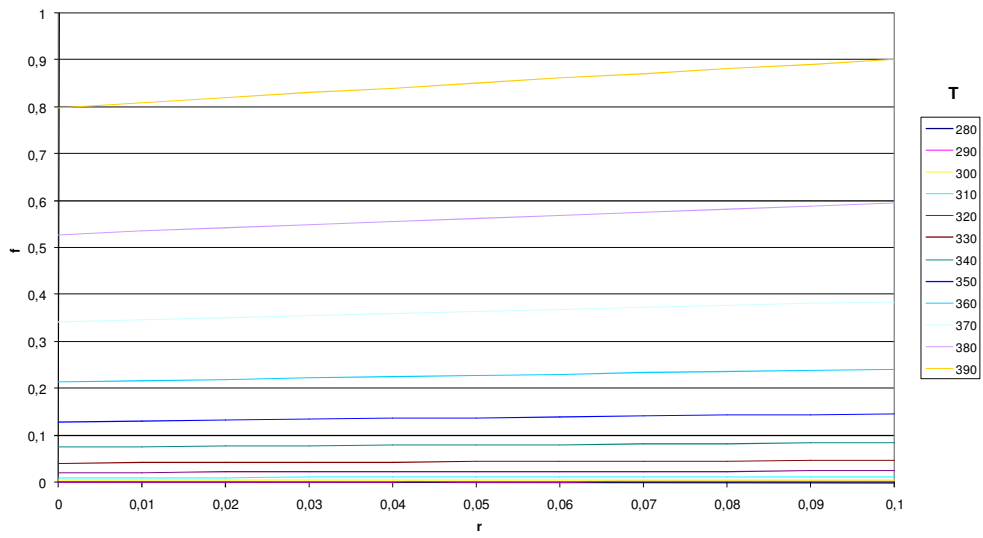
**Figura 29:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 1



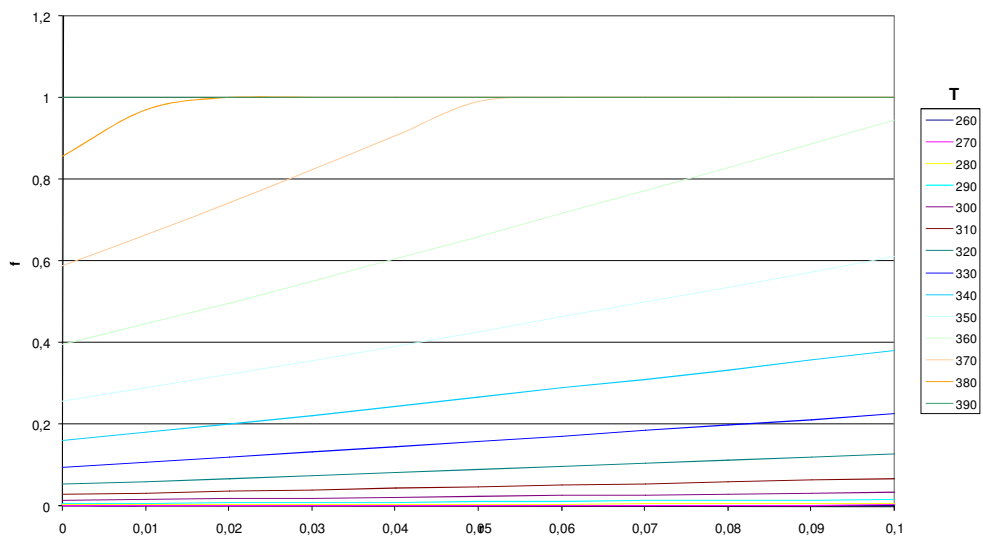
**Figura 30:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 5 (estrutura 1) + inibidor 2



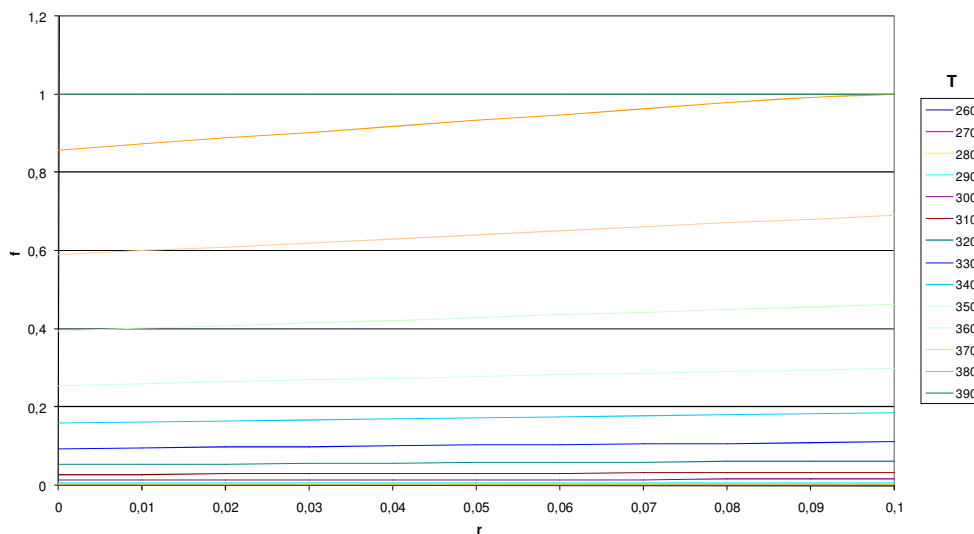
**Figura 31:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 1



**Figura 32:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 14 (estrutura 2) + inibidor 2



**Figura 33:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 1



**Figura 34:** Comportamento  $f \times r$  – Simulação 27 (estrutura 3) + inibidor 2

Analisando a Figura 29 até Figura 34 verifica-se que para cada simulação escolhida as curvas referentes às temperaturas maiores apresentam maior derivada (maior inclinação) do que as curvas para temperaturas menores. Este comportamento está associado ao caráter exponencial do parâmetro  $\Psi$  utilizado para o cálculo do equilíbrio sólido/líquido do asfalto. Por esta razão, a influência dos inibidores no comportamento sólido/líquido do asfalto aumenta com o aumento da temperatura em que está sendo avaliado. Isto significa dizer que para uma mesma vazão de inibidor inserida no sistema, a variação do fator  $f$  em relação ao sistema sem inibidor será maior quanto maior for a temperatura em que o sistema se encontra.

Com relação ao desempenho obtido para os inibidores em cada simulação escolhida, chega-se às mesmas conclusões apresentadas na Seção IV.4.1.1. A diferença é que o desempenho dos inibidores nestes gráficos é avaliado a partir da inclinação das curvas obtidas por cada inibidor quando comparados na mesma temperatura.

Comparando as inclinações das curvas obtidas entre as simulações escolhidas, mais uma vez é possível notar que a estrutura molecular escolhida para representar o asfalto exerce grande influência nos resultados, dada a diferença nestas inclinações. Esta diferença não é resultado apenas da estrutura escolhida para representar o asfalto, como também é resultado das propriedades do asfalto em que as simulações foram realizadas. No entanto, como já foi discutido, a estrutura molecular escolhida para o asfalto é o que gera as maiores diferenças nos resultados, pode-se verificar esta

constatação através dos resultados obtidos com a escolha das simulações 14 e 27, pois a única diferença entre elas é o pseudocomponente escolhido para representar o asfalteno.

#### IV.5 Avaliação do desempenho dos inibidores na temperatura da plataforma para cada simulação escolhida

Até o presente momento, os resultados obtidos fizeram referência ao comportamento global para cada simulação escolhida quando adicionado inibidor e a comparação dos resultados obtidos entre elas. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pelo programa para estas simulações avaliadas na temperatura em que o petróleo chega na plataforma. Por esta ser a menor temperatura ao longo da etapa de exploração, esta é a condição mais crítica para a precipitação dos asfaltenos.

Desta forma, inicialmente o fator  $f$  é calculado na temperatura de 52°C (325K) para cada simulação escolhida e sem a adição de inibidor. Após esta etapa, é calculado o valor de  $r$  para cada inibidor necessário para fazer com que o fator  $f$  nas simulações escolhidas sejam iguais a um. Ou seja, calcula-se a vazão de cada inibidor que faz com que todo o asfalteno esteja na fase líquida nas condições de simulação. Os resultados obtidos são mostrados na *Tabela 24*.

*Tabela 24: Resultados obtidos na condição de temperatura da plataforma*

Simulação	Fator $f$ S/ inibidor	Valor de $r$ para $f=1$	
		Inibidor 1	Inibidor 2
5	0,9175	0,003	0,015
14	0,0303	4,734	37,364
27	0,0719	0,932	10,808

Analisando a Tabela 24, verifica-se que os resultados seguem o comportamento apresentado nas Seções IV.4.1.1 e IV.4.1.2. É possível notar que quando comparados sem inibidor, a simulação 5 apresenta quase todo asfalteno na fase líquida, diferentemente das simulações 14 e 27 em que quase todo o asfalteno está na fase sólida. Conforme já foi explicado, este fato está relacionado a proximidade da temperatura na plataforma com o valor de  $T_{sup}$  para cada simulação. Assim, quanto maior for esta proximidade maior será o fator  $f$ .

Além disso, constata-se que em todas as condições avaliadas o desempenho do inibidor 1 foi muito superior do que o desempenho do inibidor 2. Desta forma, a

quantidade de inibidor 1 necessária para fazer com que todo o asfalteno esteja na fase líquida durante sua exploração é menor do que a quantidade necessária de inibidor 2.

Segundo o catálogo da Baker Hughes<sup>[37]</sup>, a vazão de injeção de inibidor de asfalteno normalmente está entre 200 a 500 ppm. Comparando com os resultados obtidos neste trabalho, verifica-se que com exceção dos resultados obtidos a partir da simulação 5, os valores encontrados são muito elevados e na maioria dos casos as vazões de inibidor de asfalteno são maiores do que a vazão de petróleo, o que não condiz com a realidade, já que o objetivo do poço é produzir petróleo. Desta forma o resultado que mais se aproximou dos dados reais foram os obtidos a partir da simulação 5, para este caso obteve-se como resultado uma vazão de aproximadamente 2590 ppm para o inibidor 1 e uma vazão aproximada de 12814 ppm para o inibidor 2. Estas vazões foram obtidas a partir da produção diária do poço em m<sup>3</sup>/h, do valor de  $r$  e utilizando a massa específica de 0.936 g/cm<sup>3</sup> para ambos os inibidores de precipitação. A massa específica adotada como referência foi tirada do inibidor comercial FlowSolve 112 produzido pela JDHorizons<sup>[7]</sup>.

Mais uma vez deve-se destacar que a grande diferença observada entre os resultados para as simulações escolhidas reside principalmente na escolha do pseudocomponente para representar o asfalteno. Embora não tenha sido possível reproduzir quantitativamente o mesmo resultado entre as simulações escolhidas, qualitativamente todas indicaram o mesmo resultado ao obter valores de  $r$  para o inibidor 1 muito inferiores aos valores para o inibidor 2.

Comparando as composições dos inibidores, pode-se verificar que eles apresentam alguns componentes em comum. Além disso, observa-se que são ricos em compostos aromáticos. Esta constatação está de acordo com a literatura, pois como já foi mencionado ao longo deste trabalho, compostos aromáticos ajudam na estabilização do asfalteno.

Para complementar os resultados obtidos por modelagem termodinâmica, foi feita uma avaliação econômica relativa comparando-se o custo de um programa de prevenção de precipitação de asfaltenos e o seu monitoramento *versus* o impacto financeiro de uma parada do processo.



## CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Este capítulo do projeto final tem por finalidade apresentar a avaliação econômica da utilização de inibidores de asfaltenos na simulação de um processo em um campo de petróleo.

A idéia inicial para essa avaliação econômica era realizar uma análise completa dos preços dos inibidores em questão, fazendo uma avaliação do custo de cada inibidor baseado na sua composição ideal para a inibição de asfaltenos. Para isso partiu-se das composições de inibidores comerciais e a partir das quantidades utilizadas de matérias-primas, seria definido o custo por litro do inibidor. Devido à dificuldade em se obter os custos das matérias-primas que compõem cada inibidor, já que essas informações são mantidas em sigilo dentro da empresa que fabrica esses inibidores, essa perspectiva de avaliação foi abandonada e seguiu-se para uma avaliação mais simples, onde avalia-se o impacto financeiro causado por uma parada de produção em uma unidade offshore devido ao entupimento de uma tubulação por problemas com asfaltenos e a utilização de inibidores no processo para que se consiga a garantia de escoamento e, conseqüentemente, uma produção ininterrupta.

O valor de programas de controle e remediação de asfaltenos baseia-se na quantidade de dinheiro que retorna para um produtor *versus* a quantidade de dinheiro para investir neste programa. Em geral, os programas de asfaltenos trazem valores das seguintes formas <sup>[13]</sup>:

- Reparador – Os custos do produtor são excessivos e passíveis de correção. O programa de remediação de asfaltenos fornece valor removendo restrições na linha e o retorna o sistema para o seu nível de produção ótimo.
- Oportunista – Este valor está relacionado a uma situação onde é possível aumentar a margem de lucro do produtor. Um exemplo é a utilização de inibidores de asfaltenos para melhorar a eficiência de um programa de tratamento de óleo, diminuindo, portanto, os custos por barril produzido.
- Preventivo – É quando é feita uma prevenção de uma desvantagem competitiva. É utilizado o inibidor para prevenir que uma parada de produção aconteça.

Para representar todos esses valores do programa de controle de asfaltenos, será demonstrado o retorno sobre o investimento pela seguinte fórmula:

$$RI = \frac{RP - GP}{GP} \times 100 \quad (59)$$

Onde :

*RI* = Retorno sobre o investimento (%);

*RP* = Retorno da produção;

*GP* = Gastos com o programa;

Conforme dito anteriormente, neste trabalho será feita uma comparação entre o impacto financeiro entre uma parada de produção e a utilização dos dois inibidores abordados até aqui, considerando as simulações 5, 14 e 27.

Uma parada de planta para limpeza de tubulação por entupimento por asfaltenos pode levar em torno de 30 dias. Considerando o preço do barril de petróleo no mercado nacional em 2011 em 100 dólares, pode-se considerar que uma parada de produção no sistema proposto causa o seguinte prejuízo:

$$\text{\$} = (51,9 \text{ m}^3/\text{d}) \times (1\text{barril}/0,159\text{m}^3) \times (100\text{\$/barril}) \times (30 \text{ dias}/\text{mês}) \quad (60)$$

$$\text{\$} = \$979246,00 \quad (61)$$

É importante lembrar que a avaliação econômica que será realizada é uma avaliação econômica relativa e que os dados obtidos são qualitativos.

Para calcular o custo da utilização de inibidores analisamos separadamente os dados obtidos nas simulações 5, 14 e 27 , pois cada uma destas foi feita com uma estrutura molecular de asfalteno diferente, inviabilizando a comparação direta entre as mesmas, mas permitindo comparar nos casos distintos o impacto econômico em utilizar o inibidor 1 ou o inibidor 2.

Como os valores de *r* são dados em fração mássica, temos que converter a vazão volumétrica (51,9 m<sup>3</sup>/d) em vazão mássica para calcular a vazão de inibidor necessária para manter todos os asfaltenos na fase líquida.

$$\text{Vazão Mássica} = (51,9 \text{ m}^3/\text{d}) \times (810 \text{ kg}/ \text{m}^3) = 42039 \text{ kg}/\text{d} \quad (62)$$

A empresa nos informou que o custo do inibidor 1 é, aproximadamente, 12\$/L e do inibidor 2 é, aproximadamente, 10\$/L.

A massa específica adotada para ambos inibidores é 0,936 g/cm<sup>3</sup>

- Simulação 5 (estrutura 1):

Nesta simulação os valores de r obtidos foram: r(inibidor 1)=0,003; r(inibidor2)=0,015.

- *Cálculo das vazões:*

$$V(\text{inibidor 1}) = 0,003 * 42039 = 126,117 \text{ kg/d} \quad (63)$$

$$V(\text{inibidor 1}) = [(126,117 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 4042,21 \text{ L/mês} \quad (64)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = 0,015 * 42039 = 630,000 \text{ kg/d} \quad (65)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = [(630 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 20192,31 \text{ L/mês} \quad (66)$$

- *Cálculo dos custos:*

$$\text{Custo}(\text{inibidor 1}) = 4042,21 \text{ L/mês} * 12 \text{ \$/L} = 48506,52 \text{ \$/mês} \quad (67)$$

$$\text{Custo}(\text{inibidor 2}) = 20192,31 \text{ L/mês} * 10 \text{ \$/mês} = 201923,10 \text{ \$/mês} \quad (68)$$

- Simulação 14 (estrutura 2):

Nesta simulação os valores de r obtidos foram: r(inibidor 1)=4,734; r(inibidor2)=37,364.

- *Cálculo das vazões:*

$$V(\text{inibidor 1}) = 4,734 * 42039 = 199012,626 \text{ kg/d} \quad (69)$$

$$V(\text{inibidor 1}) = [(199012,626 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 6378609,81 \text{ L/mês} \quad (70)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = 37,364 * 42039 = 1570745,196 \text{ kg/d} \quad (71)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = [(1570745,196 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 50344397,31 \text{ L/mês} \quad (72)$$

- *Cálculo dos custos:*

$$\text{Custo(inibidor 1)} = 6378609,81 \text{ L/mês} * 12 \text{ \$/L} = 76543317,72 \text{ \$/mês} \quad (73)$$

$$\text{Custo(inibidor 2)} = 50344397,31 \text{ L/mês} * 10 \text{ \$/mês} = 503443973,10 \text{ \$/mês} \quad (74)$$

- Simulação 27 (estrutura 3):

Nesta simulação os valores de r obtidos foram: r(inibidor 1)=0,932; r(inibidor2)=10,808.

- *Cálculo das vazões:*

$$V(\text{inibidor 1}) = 0,932 * 42039 = 39180,348 \text{ kg/d} \quad (75)$$

$$V(\text{inibidor 1}) = [(39180,348 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 1255780,385 \text{ L/mês} \quad (76)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = 10,808 * 42039 = 454357,512 \text{ kg/d} \quad (77)$$

$$V(\text{inibidor 2}) = [(454357,512 \text{ kg/d}) * (30 \text{ d/mês})] / (0,936 \text{ kg/L}) = 14562740,769 \text{ L/r} \quad (78)$$

- *Cálculo dos custos:*

$$\text{Custo(inibidor 1)} = 1255780,385 \text{ L/mês} * 12 \text{ \$/L} = 15069364,62 \text{ \$/mês} \quad (79)$$

$$\text{Custo(inibidor 2)} = 14562740,769 \text{ L/mês} * 10 \text{ \$/mês} = 145627407,69 \text{ \$/mês} \quad (80)$$

Análise dos Custos:

**Tabela 25: Avaliação de custos e retorno do investimento**

Simulação	Inibidor	Vazão (Litros/mês)	Custo (\$)	Retorno do Investimento (%)
5	1	4042,21	48506,52	1918,79
	2	20192,31	201923,10	384,96
14	1	6378609,81	76543317,72	-
	2	50344397,31	503443973,10	-
27	1	1255780,39	15069364,62	-
	2	14562740,77	145627407,69	-
<b>Custo de parada por entupimento</b>			<b>979246,00</b>	

Ao avaliar os custos calculados acima, é possível observar que em todos os casos a utilização do inibidor 1 é vantajosa em relação a utilização do inibidor 2, sendo necessária a utilização de uma quantidade muito maior do inibidor 2, que embora apresente preço inferior ao do inibidor 1, gera um custo muito maior.

É possível observar também que a única condição viável economicamente é a da simulação 5.

Na simulação 14, em razão das frações r serem maiores que 1, temos uma situação em que é necessário a adição de vazões de inibidores 1 e 2 (199012,626 kg/d e 1570745,196 kg/d, respectivamente) maiores do que a vazão de produção de petróleo do poço (42039 kg/d). O que foge ao objetivo principal que é a produção de petróleo, e além disso acarreta custo de tratamento superior ao montante que constitui o retorno da produção.

Na simulação 27, a vazão do inibidor 2 é maior que a de produção de petróleo, similar ao que ocorre na simulação 14, sendo descartada a possibilidade de utilização destas condições. O inibidor 1 possui uma vazão inferior a vazão de produção, porém ainda apresenta retorno de produção inferior aos custos com a utilização do inibidor.

Portanto, o retorno sobre o investimento será calculado apenas para as condições obtidas na simulação 5, já que as outras (14 e 27) são visivelmente inviáveis.

- Retorno Investimento (inibidor 1)

$$\text{Retorno do investimento} = [(\$979246,00 - \$48506,52)/(\$48506,52)] * 100 \quad (81)$$

$$\text{Retorno do Investimento} = 1918,79\% \quad (82)$$

- Retorno Investimento (inibidor 2)

$$\text{Retorno do Investimento} = [(\$979246,00 - \$201923,10)/(\$201923,10)] * 100 \quad (83)$$

$$\text{Retorno do Investimento} = 384,96\% \quad (84)$$

Vale ressaltar que para o retorno sobre o investimento, além do ganho com a produção contínua de petróleo, há também a diminuição com custos de remediação, pois haverá um menor gasto com limpeza de tubulação, há um aumento na produção e diminuição dos custos com tratamento de petróleo, já que os asfaltenos causam problemas na interface óleo/água, coloca o óleo fora de especificação, etc., o que aumenta os custos com outros produtos químicos, calor e retratamento do óleo.

É possível concluir que nas condições da simulação 5 a utilização de ambos inibidores geram bom retorno de investimento, sendo vantajoso economicamente lançar

mão da utilização de tais produtos a fim de reduzir transtornos e evitar prejuízos referentes a paradas provocadas por problemas de precipitação de asfaltenos.

Ainda deve-se ressaltar que embora a utilização de inibidores não seja economicamente viável em todos casos simulados, todas as simulações feitas demonstraram que a utilização do inibidor 1 é sempre mais vantajosa em relação a do inibidor 2. Apesar do inibidor 2 ser relativamente mais barato, são necessários volumes muito maiores dos mesmos para evitar a formação de fase sólida. Portanto a utilização do inibidor 1 é economicamente favorável em relação a do inibidor 2.

No estudo economico não levou-se em consideração a frequência de parada de produção por problemas de deposição de asfaltenos pelo fato desta não ser bem definida, pois durante a produção as condições do poço variam, não sendo possível prever tal frequência.

## **CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES**

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a metodologia desenvolvida atingiu o objetivo proposto de avaliar qualitativamente o equilíbrio sólido/líquido do asfalto. Ou seja, o programa foi capaz de prever se há um aumento ou redução da quantidade de asfalto na fase líquida em função dos constituintes dos sistemas, de suas quantidades e das condições em que são avaliados.

A tentativa de utilizar o método de Joback para estimar as propriedades do asfalto não foi bem sucedida, devido ao caráter aditivo deste método. Os resultados obtidos foram muito maiores que os valores reais destas propriedades e por esta razão ao solucionar a função objetivo a resposta gerada indicava que todo o asfalto está na fase sólida para qualquer temperatura avaliada, dentro da faixa em que o método UNIFAC-Dortmund é válido. Com esta constatação concluí-se que a melhor alternativa é obter dados experimentais para estas propriedades do asfalto, mas destaca-se a dificuldade na definição da massa molar

Para todas as condições testadas, o inibidor 1 apresentou resultados superiores ao inibidor 2. Esta constatação sugere que dentre os inibidores avaliados, o inibidor 1 é o mais recomendado para evitar a precipitação do asfalto durante a etapa de exploração para as condições do caso estudado.

Como o propósito do trabalho apresentava um caráter qualitativo de qual inibidor apresentaria melhores resultados, nem todos os valores encontrados na etapa de

avaliação econômica são condizentes com a realidade. A mesma foi realizada para se ter uma idéia da importância de um programa eficaz de monitoramento de asfaltenos. No caso particular da simulação que apresentou resultados mais próximos da realidade, obteve-se um retorno sobre o investimento de aproximadamente 1920% para o inibidor 1 e de 185% para o inibidor 2.

O modelo termodinâmico utilizado para o cálculo do equilíbrio sólido/líquido mostrou-se sensível as alterações nas propriedades do asfalteno, gerando resultados diferentes à medida que estas propriedades eram modificadas individualmente ou conjuntamente nas simulações. No entanto, o fator que gerou maiores diferenças nos resultados foi a escolha do pseudocomponente para representar o asfalteno. Desta forma a escolha do pseudocomponente é crucial para os resultados serem coerentes com a realidade.

Embora o trabalho tenha sido proposto para avaliar o equilíbrio sólido/líquido do asfalteno durante a etapa de exploração, o programa desenvolvido também está apto para estudo qualitativo do equilíbrio de fases do asfalteno durante outras etapas de processamento do petróleo.

Sugere-se para trabalhos futuros, confrontar os dados obtidos através das simulações com dados experimentais de precipitação de asfalteno. A partir desses experimentos será possível confirmar se o comportamento termodinâmico previsto pelos modelos utilizados neste trabalho está de acordo com a realidade. Sugere-se, também, incluir o efeito da pressão no modelo sólido/líquido utilizado, além de avaliar a influencia da escolha dos demais pseudocomponentes para representar os sistemas, pois, como foi dito anteriormente, este foi o principal contribuidor para as diferenças entre as simulações realizadas.

## CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

- [1] (s.d.). Acesso em 1 de Maio de 2011, disponível em UFRN: – <http://www.petee.dee.ufrn.br/~petee/projetos/MATLAB.htm>
- [2] AKBARZADEH, K., & ALBOUDWARE, H. (2005). A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Fluid Phase Equilibria*, 232, 159-170.
- [3] ALBUQUERQUE, F., NICODEM, D., & RAJAGOPAL, K. (2004). [t18] ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA. (I. B. IBP, Ed.) 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
- [4] ANDERSEN, S. I., & SPEIGHT, J. G. (1999). *Journal of Petroleum. Science and Engineering*, 22, 53-66.
- [5] ANDERSEN, S. I., & SPEIGHT, J. G. (2001). *Petroleum Science and Technology*. 19, 1-34.
- [6] ASKE, N. (2002). *Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*. Trondheim.
- [7] BAI, Y., & BAI, Q. (2005). *SUBSEA PIPELINES AND RISERS*. Amsterdam: Elsevier.
- [8] BUCKLEY, J. M. (2003). *Wettability and Imbibition: Microscopic Distributing of Wetting and its Consequences at the Core and Field Scales*. Laramie.
- [9] BUCKLEY, J. S., HIRASAKI, G. J., LIU, Y., VON DRASEK, S., WANG, J.-X., & GILL, B. S. (1998). Asphaltene Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. *Petroleum Science and Technology*, 251-285.
- [10] CAMACHO, C. S. (2003). *Estudo do Modelo de Compatibilidade em Petróleos Brasileiros*. Rio de Janeiro.
- [11] CÁRDENAS, V., KOROISHI, E. T., QUIRINO, F., RIVAROLA, F., BOSS, E., OLIVEIRA, G., et al. (s.d.). *Separation of Asphaltenes and Lube Oil from Petroleum*. Campinas, São Paulo, Brasil.
- [12] CHUNG, T.-H. (1992). *Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation*. Bartlesville, Oklahoma, U.S.A.
- [13] CLARIANT. (2007). *Oilfield Production Chemicals and Microbiology*.
- [14] DE ANDRADE, A. R. (2009). *Hidratos no Âmbito de Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análise de Hidrato*. Rio de Janeiro.



- [15] ELLISON, B. T., GALLAGHER, C. T., FROSTMAN, L. M., & LORIMER, S. E. (2000). *The Physical Chemistry of Wax, Hydrates, and Asphaltene*. Houston .
- [16] FARINA, L., & POSSER, M. (s.d.). *MATLAB Ferramenta matemática para Engenharia*. Rio Grande do Sul.
- [17] FINK, J. K. (2003). *Oil Field Chemicals*. Burlington: Elsevier.
- [18] GESELLSCHAFT, V. (2010). *VDI HEAT ATLAS (Vol. 2º Edition)*. Düsseldorf, Germany: springer.
- [19] GMEHLING, J., LI, J., & SCHILLER, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32.
- [20] GROENZIN, H., & MULLINS, O. C. (2000). *Energy & Fuels*, 14, 677-684.
- [21] GUÉRIOS, B. (2007). *Estimativa das Propriedades Físico-Químicas da Gasolina utilizando um Modelo Termodinâmico*. Curitiba.
- [22] GUO, B. S. (2005). *Offshore Pipelines*. Burlington: Elsevier.
- [23] HAMMAMI, A., PHELPS, C. H., MONGER-MCCLURE, T., & LITTLE, T. M. (2000). *Energy & Fuels*. 14-18.
- [24] HIRSCH, E., & ALTGELT, K. (1970). Integrated structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. *Anal. Chem.*, 1330-1339.
- [25] HIRSCHBERG, A. D. (1984). *Society of Petroleum Engineers Journal*.
- [26] JOBACK, K., & REID, R. (1987). Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chem.Eng.Commun.*, 233-243.
- [27] LEE, R. (1999). *Spill Science and Technology Bulletin*.
- [28] LI, Z., & FIROOZABADI, A. (2010). Modeling Asphaltene Precipitation by n-Alkanes from Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus-Association Equation of State. *Energy Fuels*, 1106-1113.
- [29] LIMA, V. (2008). *Avaliação da Influência da Temperatura de Corte Sobre as Frações Asfálticas*. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro.
- [30] MARIANO, J. B. (2001). *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo* . Rio de Janeiro.
- [31] MARTINI, A. (2005). *Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural*. In: P. EQ-ANP (Ed.), *ANÁLISE DA CADEIA*

PRODUTIVA PETROLÍFERA UTILIZANDO O ROADMAPPING COMO FERRAMENTA DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.

- [32] MOURA, L., & RAMOS, A. (2005). Tratamento de dados de massa molar de asfaltenos obtidos por osmometria de pressão de vapor. Sociedade Brasileira de Química ( SBQ) 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química .
- [33] MURRAY, R., ASSENHEIMER, G., BODDEZ, L., & MCCAFFREY, W. (2004). Melting and Fluid Behavior of Asphaltene Films at 200-500 °C. Energy & Fuels .
- [34] MUSSER, B. J., & KILPATRICK, P. K. (1988). Energy & Fuels , 12, 715-725.
- [35] NIELSEN, B. B., SVRCEK, W. Y., & MEHROTRA, A. K. (1994). Industrial & Engineering Chemistry Research. 1324-1330.
- [36] PETROBRAS. (s.d.). PETROBRAS. Acesso em 30 de Junho de 2011, disponível em [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br)
- [37] PETROLITE, B. (2001). DEEPWATER FLOW ASSURANCE. Baker Hughes Incorporated.
- [38] POLING, B., PRAUSNITZ, J., & O'CONNELLI, J. (s.d.). THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. The McGraw-Hill Companies, Inc. , Fifth Edition.
- [39] QUIRINO, F. A. (2009). SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO DE PETRÓLEO PESADO PARA OBTENÇÃO DE ASFALTENOS E ÓLEO LUBRIFICANTE. Dissertação de Mestrado . Campinas.
- [40] RAMOS, A. (2001). Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões. Campinas.
- [41] ROCANDA ENTERPRISES LTDA. (2002). Solids Precipitation Inhibitor 2402H.
- [42] ROMEIRO, T., PEREIRA, A., CHRISMAN, E., & SEIDL, P. (2003). SÍNTESE DE SUBSTÂNCIAS MODELO SIMPLIFICADAS DE ASFALTENOS. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.
- [43] RUIZ, J. (2007). Efeito da temperatura, concentração, polaridade do meio e de surfactante sobre a reologia e morfologia de emulsões com petróleo oriundo de campos maduros. Pós-Graduação em Química. Salvador.
- [44] SABBAGHI, S., SHARIATY-NIASSAR, M., AYATOLLAHIL, S., & JAHANMIRIL, A. (2008). Predicting The Onset of Asphaltene Precipitation by Virial EOS. Tech Science Press, 4, 113-124.
- [45] SANTOS, G. (Agosto de 2005). UNIFAC-CAMPINAS: Um Novo Modelo UNIFAC para a Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido. Tese de Doutorado. Campinas, São Paulo.

- [46] SAVAGE, P. (1986). Chemical and Mathematical Modeling of Asphaltene Reaction Pathways. Ph.D. Dissertation, University of Delaware. Newark.
- [47] SAVAGE, P., & KLEIN, M. (1989). Asphaltene reaction pathways. V., Chemical and mathematical modeling. Chem. Eng. Sci.
- [48] SCHRAMM, L. L. (1992). Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. American Chemical Society. Washington DC.
- [49] SHEU, E. (2002). Energy & Fuels.
- [50] SHEU, E. Y., & MULLINS, O. C. (1995). Asphaltenes : Fundamentals and Applications. New York: Plenum Press.
- [51] SJÖBLOM, J., JOHNSEN, E. E., WESTVIK, A., ESE, M.-H., DJUVE, J., AUFLEM, I. H., et al. (2000). [A17] In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. (pp. 595-619). New York: Marcel Dekker Inc.
- [52] SMITH, J. M., & VAN NESS, H. C. (2007). Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Rio de Janeiro: LTC.
- [53] SPEIGHT, J. (1980). The Chemistry and Technology of Petroleum. Marcel Dekker. New York.
- [54] SPEIGHT, J. G. (1999). The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker. New York.
- [55] STAYA S., R. R. (2007). Estimation of properties of crude oil residual fractions using chemometrics. Energy & Fuel, 25.
- [56] TEIXEIRA, W., TOLEDO, M. M., & FAIRCHILD, T. (2003). “Decifrando a Terra”. São Paulo: USP: Oficina de Textos.
- [57] THIYAGARAJAN, P., HUNT, J. E., WINANS, R. E., ANDERSON, K. B., & MILLER, T. (1995). Energy & Fuels, 9, 829.
- [58] UFRJ, E. D. (Novembro/2001). MATLAB Básico. Rio de Janeiro.
- [59] Wang, J. (2000). New Mexico Institute of Mining and Technology. Ph. D. Thesis. Socorro.
- [60] WU, J. P. (s.d.). Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids. AIChE Journal.
- [61] YEN, T. C. (2000). Asphaltenes and Asphalts, 2. Los Angeles: Elsevier.
- [62] ZHANG, Y., TAKANOHASHI, T., SATO, S., SAIATO, I., & TANAKA, R. (2003). THERMAL PROPERTIES AND DISSOLUTION BEHAVIOR OF ASPHALTENES. Fuel Chemistry Division Preprints, 54-55.

- [63] ZILIO, E. L., SANTOS, M. F., & CAMACHO, C. F. (2003). [A8] ESTUDO DO MODELO DE COMPATIBILIDADE EM PETRÓLEOS BRASILEIROS . Bol. téc. Petrobras, (pp. 247 – 255). Rio de Janeiro.

## CAPÍTULO VIII – ANEXOS

### VIII.1 ANEXO I – PARAMETROS PARA O MÉTODO DE JOBACK

*Tabela 25: Parametros para o método de joback<sup>[38]</sup>*

Grupo	Nº do grupo	Tm <sub>k</sub>	ΔH <sub>k</sub> <sup>sl</sup>
<b>Grupos alifáticos</b>			
-CH <sub>3</sub>	1	-5,10	0,908
-CH <sub>2</sub> -	2	11,27	2,590
>CH-	3	12,64	0,749
>C<	4	46,43	-1,460
=CH <sub>2</sub>	5	-4,32	-0,473
=CH-	6	8,73	2,961
=C<	7	11,14	3,063
=C=	8	17,78	4,72
≡CH	9	-11,18	2,322
≡C-	10	64,32	4,151
<b>Grupos Cíclicos</b>			
-CH <sub>2</sub> -	11	7,75	0,490
>CH-	12	19,88	3,243
>C<	13	60,15	-1,373
=CH-	14	8,13	1,101
=C<	15	37,02	2,394
<b>Grupos Halogenados</b>			
-F	16	-15,78	1,398
-Cl	17	13,55	2,515
-Br	18	43,43	3,603
-I	19	41,69	2,724
<b>Grupos oxigenados</b>			
-OH (alcool)	20	44,45	2,406
-OH (fenol)	21	82,83	4,490
-O- (alifático)	22	22,23	1,188
-O- (cíclico)	23	23,05	5,879
>C=O (alifático)	24	61,20	4,189
>C=O (cíclico)	25	75,97	0,000
O=CH- (aldeido)	26	36,90	3,197
-COOH (ácido)	27	155,50	11,051
-COO- (éster)	28	53,60	6,959
=O	29	2,08	3,624
<b>Grupos nitrogenados</b>			
-NH <sub>2</sub>	30	66,89	3,515
>NH (alifático)	31	52,66	5,099
>NH (cíclico)	32	101,51	7,490
>N- (alifático)	33	48,84	4,703
-N= (alifático)	34	0,00	0,000
-N= (cíclico)	35	68,40	3,649
=NH	36	68,91	0,000
-CN	37	59,89	2,414
-NO <sub>2</sub>	38	127,24	9,679
<b>Grupos sulfurados</b>			
-SH	39	20,09	2,360
-S- (alifático)	40	34,40	4,130
-S- (cíclico)	41	79,93	1,557

## VIII.2 ANEXO II – PARAMETROS DO MÉTODO MODIFICADO UNIFAC-DORTMUND UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES

As tabelas apresentadas nesta Seção apresentam os parâmetros do modelo UNIFAC-Dortmund utilizadas nas simulações do presente trabalho. Estes valores foram obtidos na literatura e os valores em vermelho indicam que o parâmetro de interação entre os grupos não está listado na literatura e por isso foi considerado como zero.

*Tabela 267: Parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup>*

*Tabela 278: Parâmetros  $a_{mk}$  do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup>*

GRUPOS	1	3	4	5	18	29
1	0,0000	114,2000	7,3390	2777,0000	-9,2805	465,9000
3	16,0700	0,0000	139,2000	3972,0000	1047,0000	59,2300
4	47,2000	-45,3300	0,0000	3989,0000	-189,3000	0,0000
5	2673,0000	3049,0000	2673,0000	0,0000	3979,0000	0,0000
18	258,5700	-590,0000	214,2000	-1496,0000	0,0000	0,0000
29	-59,9000	-41,7700	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

*Tabela 289: Parâmetros  $b_{mk}$  do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup>*

GRUPOS	1	3	4	5	18	29
1	0,0000	0,0933	-0,4538	-4,6740	1,9682	-0,8557
3	-0,2999	0,0000	-0,6500	-13,1600	-5,5620	0,0000
4	0,3575	0,4223	0,0000	-14,0900	1,8600	0,0000
5	-4,7460	-12,7700	-5,7650	0,0000	-19,7900	0,0000
18	-2,1156	2,9160	-1,2790	9,3530	0,0000	0,0000
29	-0,0083	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

*Tabela 29: Parâmetros  $c_{mk}$  do modelo UNIFAC-Dortmund<sup>[19]</sup>*

GRUPOS	1	3	4	5	18	29
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	-0,0014	0,0000
3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0121	0,0088	0,0000
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0153	0,0000	0,0000
5	0,0009	0,0144	-0,0003	0,0000	0,0269	0,0000
18	0,0016	-0,0049	0,0000	-0,0141	0,0000	0,0000
29	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

VIII.3 ANEXO III – TABELAS UTILIZADAS PARA CONSTRUÇÃO DOS  
 GRAFICOS DAS SIMULAÇÕES ESCOLHIDAS. TABELAS COM OS  
 VALORES DE f.

VIII.3.1.1 Resultados obtidos para avaliação dos inibidores na simulação 5

		estrutura 1																		
		Temperatura (K)																		
		270	280	290	300	302	304	306	308	310	312	314	316	318	320	322	324	326	328	330
Vazão inibidor 1 (r)	0	0	0,0397	0,0811	0,1601	0,1829	0,2089	0,2385	0,2724	0,3112	0,3558	0,4074	0,4674	0,5378	0,6212	0,7216	0,8447	1	1	1
	0,01	0,0227	0,0488	0,1	0,1986	0,2274	0,2603	0,2979	0,3412	0,3912	0,4492	0,5169	0,5966	0,6916	0,8064	0,9481	1	1	1	1
	0,02	0,0274	0,0588	0,1208	0,2414	0,2769	0,3177	0,3646	0,4189	0,4819	0,5557	0,6428	0,7467	0,8724	1	1	1	1	1	1
	0,03	0,0323	0,0696	0,1434	0,2883	0,3312	0,3808	0,4382	0,5049	0,583	0,6751	0,785	0,9177	1	1	1	1	1	1	1
	0,04	0,0377	0,081	0,1675	0,3387	0,3899	0,4492	0,5181	0,5988	0,6937	0,8067	0,9426	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,05	0,0432	0,0931	0,193	0,3924	0,4525	0,5223	0,6038	0,6997	0,8132	0,9491	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,06	0,0491	0,1057	0,2196	0,449	0,5185	0,5995	0,6945	0,8066	0,94	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,07	0,0551	0,1188	0,2473	0,5079	0,5873	0,6801	0,7892	0,9184	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,08	0,0613	0,1322	0,2759	0,5687	0,6584	0,7634	0,8871	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,09	0,0676	0,146	0,305	0,6309	0,7311	0,8485	0,9871	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,1	0,074	0,16	0,3347	0,6942	0,8049	0,9349	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

		estrutura 1																		
		Temperatura (K)																		
		270	280	290	300	302	304	306	308	310	312	314	316	318	320	322	324	326	328	330
Vazão inibidor 2 (r)	0	0	0,0397	0,0811	0,1601	0,1829	0,2089	0,2385	0,2724	0,3112	0,3558	0,4074	0,4674	0,5378	0,6212	0,7216	0,8447	1	1	1
	0,01	0,0192	0,0413	0,0845	0,1671	0,1911	0,2183	0,2494	0,285	0,3258	0,3729	0,4274	0,4909	0,5656	0,6544	0,7618	0,8943	1	1	1
	0,02	0,02	0,043	0,088	0,1743	0,1993	0,2278	0,2604	0,2978	0,3407	0,3902	0,4477	0,5148	0,594	0,6885	0,8032	0,9456	1	1	1
	0,03	0,0207	0,0446	0,0915	0,1815	0,2076	0,2375	0,2716	0,3108	0,3558	0,4078	0,4683	0,5392	0,6229	0,7233	0,8457	0,9986	1	1	1
	0,04	0,0215	0,0463	0,095	0,1888	0,2161	0,2472	0,2829	0,3239	0,3711	0,4257	0,4893	0,564	0,6525	0,7589	0,8893	1	1	1	1
	0,05	0,0223	0,048	0,0986	0,1961	0,2246	0,2571	0,2943	0,3372	0,3866	0,4438	0,5106	0,5892	0,6826	0,7953	0,934	1	1	1	1
	0,06	0,023	0,0497	0,1022	0,2035	0,2331	0,267	0,3059	0,3506	0,4022	0,4622	0,5322	0,6148	0,7133	0,8324	0,9798	1	1	1	1
	0,07	0,0238	0,0514	0,1057	0,211	0,2418	0,277	0,3175	0,3641	0,4181	0,4807	0,5541	0,6408	0,7444	0,8703	1	1	1	1	1
	0,08	0,0246	0,0531	0,1093	0,2185	0,2505	0,2871	0,3293	0,3778	0,434	0,4995	0,5763	0,6671	0,776	0,9088	1	1	1	1	1
	0,09	0,0254	0,0548	0,113	0,226	0,2592	0,2973	0,3411	0,3916	0,4502	0,5185	0,5987	0,6938	0,8081	0,9479	1	1	1	1	1
	0,1	0,0261	0,0565	0,1166	0,2336	0,268	0,3075	0,353	0,4055	0,4664	0,5376	0,6213	0,7208	0,8406	0,9877	1	1	1	1	1

Tabela 31: simulação 5 + inibidor 1

Tabela 30: simulação 5 + inibidor 2

		Estrutura 2																											
		Temperatura (K)																											
		280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	372	374	376	378	380	382	384	386	388	390	392	394	396	398	400			
Vazão inibidor 1 (l)	0	0,0008	0,0021	0,0049	0,0107	0,0218	0,0416	0,0753	0,1298	0,2144	0,3416	0,3736	0,408	0,4452	0,4852	0,5284	0,5748	0,6247	0,6784	0,7361	0,7983	0,865	0,9369	1	1	1	1		
	0,01	0,0009	0,0023	0,0054	0,0117	0,0239	0,0456	0,0825	0,1421	0,2347	0,3741	0,4091	0,4469	0,4877	0,5316	0,579	0,6299	0,6848	0,7439	0,8075	0,876	0,9496	1	1	1	1	1		
	0,02	0,001	0,0025	0,0059	0,0128	0,026	0,0496	0,0897	0,1544	0,255	0,4064	0,4445	0,4857	0,5301	0,5779	0,6295	0,6851	0,745	0,8095	0,8789	0,9537	1	1	1	1	1	1		
	0,03	0,001	0,0027	0,0063	0,0138	0,0281	0,0536	0,0968	0,1666	0,2751	0,4387	0,4798	0,5243	0,5723	0,624	0,6799	0,7401	0,8049	0,8748	0,9501	1	1	1	1	1	1	1		
	0,04	0,0011	0,0029	0,0068	0,0149	0,0302	0,0575	0,1039	0,1787	0,2951	0,4707	0,5149	0,5627	0,6143	0,6699	0,73	0,7947	0,8646	0,9399	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,05	0,0012	0,0031	0,0073	0,0159	0,0322	0,0614	0,1109	0,1908	0,315	0,5025	0,5498	0,6008	0,656	0,7155	0,7797	0,8491	0,9238	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,06	0,0013	0,0033	0,0078	0,0169	0,0343	0,0653	0,1179	0,2027	0,3347	0,534	0,5843	0,6386	0,6973	0,7607	0,8291	0,903	0,9827	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,07	0,0014	0,0035	0,0082	0,0179	0,0363	0,0692	0,1248	0,2145	0,3542	0,5653	0,6185	0,6761	0,7383	0,8055	0,8781	0,9564	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,08	0,0014	0,0037	0,0087	0,0189	0,0383	0,073	0,1316	0,2263	0,3736	0,5963	0,6525	0,7132	0,7789	0,8499	0,9266	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,09	0,0015	0,0039	0,0092	0,0199	0,0403	0,0768	0,1384	0,2379	0,3927	0,6269	0,6861	0,75	0,8192	0,8939	0,9746	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,1	0,0016	0,0041	0,0096	0,0209	0,0423	0,0805	0,1451	0,2493	0,4116	0,6573	0,7193	0,7864	0,859	0,9374	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		

Tabela 32: simulação 14 + inibidor 1

		Estrutura 2																											
		Temperatura (K)																											
		280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	372	374	376	378	380	382	384	386	388	390	392	394	396	398	400			
Vazão inibidor 2 (l)	0	0,0008	0,0021	0,0049	0,0107	0,0218	0,0416	0,0753	0,1298	0,2144	0,3416	0,3736	0,408	0,4452	0,4852	0,5284	0,5748	0,6247	0,6784	0,7361	0,7983	0,865	0,9369	1	1	1	1		
	0,01	0,0008	0,0021	0,0049	0,0108	0,022	0,0422	0,0763	0,1315	0,2173	0,3462	0,3786	0,4135	0,4512	0,4918	0,5355	0,5825	0,6331	0,6876	0,7462	0,8091	0,8769	0,9497	1	1	1	1		
	0,02	0,0008	0,0021	0,005	0,011	0,0223	0,0427	0,0773	0,1332	0,2201	0,3508	0,3836	0,419	0,4571	0,4982	0,5425	0,5902	0,6415	0,6967	0,756	0,8199	0,8885	0,9624	1	1	1	1		
	0,03	0,0008	0,0021	0,0051	0,0111	0,0226	0,0433	0,0783	0,1349	0,2229	0,3552	0,3885	0,4243	0,463	0,5046	0,5495	0,5978	0,6498	0,7057	0,7658	0,8305	0,9001	0,9749	1	1	1	1		
	0,04	0,0008	0,0022	0,0051	0,0112	0,0229	0,0438	0,0793	0,1366	0,2257	0,3597	0,3933	0,4296	0,4688	0,511	0,5564	0,6053	0,658	0,7146	0,7755	0,841	0,9115	0,9873	1	1	1	1		
	0,05	0,0009	0,0022	0,0052	0,0114	0,0232	0,0444	0,0802	0,1383	0,2284	0,3641	0,3981	0,4349	0,4745	0,5172	0,5632	0,6128	0,6661	0,7234	0,7851	0,8514	0,9228	0,9996	1	1	1	1		
	0,06	0,0009	0,0022	0,0053	0,0115	0,0235	0,0449	0,0812	0,1399	0,2312	0,3684	0,4029	0,4401	0,4802	0,5234	0,57	0,6201	0,6741	0,7321	0,7946	0,8617	0,934	1	1	1	1	1		
	0,07	0,0009	0,0023	0,0053	0,0117	0,0237	0,0454	0,0822	0,1416	0,2339	0,3727	0,4076	0,4452	0,4858	0,5296	0,5767	0,6274	0,682	0,7408	0,8039	0,8719	0,945	1	1	1	1	1		
	0,08	0,0009	0,0023	0,0054	0,0118	0,024	0,0459	0,0831	0,1432	0,2365	0,377	0,4123	0,4503	0,4914	0,5357	0,5833	0,6346	0,6899	0,7493	0,8132	0,882	0,956	1	1	1	1	1		
	0,09	0,0009	0,0023	0,0055	0,0119	0,0243	0,0464	0,084	0,1448	0,2392	0,3812	0,4169	0,4554	0,4969	0,5417	0,5899	0,6418	0,6976	0,7578	0,8224	0,892	0,9669	1	1	1	1	1		
	0,1	0,0009	0,0023	0,0055	0,0121	0,0246	0,047	0,0849	0,1464	0,2418	0,3854	0,4215	0,4604	0,5024	0,5476	0,5964	0,6489	0,7054	0,7661	0,8315	0,9019	0,9776	1	1	1	1	1		

Tabela 33: simulação 14 + inibidor 2



Vazão inibidor 1 (t)		estrutura 3																									
		Temperatura (K)																									
		260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	362	364	366	368	370	372	374	376	378	380	382	384	386	388	390
0	0	0,0011	0,0027	0,0065	0,0141	0,0284	0,0536	0,0951	0,1598	0,2562	0,395	0,429	0,4652	0,504	0,5454	0,5895	0,6366	0,6867	0,7402	0,7972	0,8579	0,9225	0,9914	1	1	1	1
0,01	0	0,0012	0,0031	0,0073	0,0159	0,0321	0,0605	0,1072	0,1801	0,2889	0,4456	0,484	0,525	0,5688	0,6157	0,6657	0,719	0,7759	0,8366	0,9014	0,9704	1	1	1	1	1	1
0,02	0,0005	0,0013	0,0035	0,0082	0,0178	0,0358	0,0675	0,1197	0,201	0,3225	0,4976	0,5406	0,5865	0,6356	0,6881	0,7442	0,804	0,8679	0,9362	1	1	1	1	1	1	1	1
0,03	0,0005	0,0015	0,0038	0,009	0,0197	0,0397	0,0747	0,1324	0,2224	0,3569	0,5509	0,5986	0,6495	0,7041	0,7624	0,8247	0,8912	0,9624	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,04	0,0006	0,0016	0,0042	0,0099	0,0216	0,0436	0,0821	0,1454	0,2442	0,3919	0,6053	0,6577	0,7138	0,7739	0,8382	0,9069	0,9803	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,05	0,0006	0,0018	0,0046	0,0109	0,0236	0,0476	0,0895	0,1586	0,2663	0,4274	0,6605	0,7178	0,7792	0,8449	0,9153	0,9905	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,06	0,0007	0,0019	0,005	0,0118	0,0256	0,0516	0,097	0,1719	0,2887	0,4634	0,7165	0,7788	0,8455	0,917	0,9935	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,07	0,0007	0,0021	0,0054	0,0127	0,0276	0,0556	0,1047	0,1853	0,3113	0,4998	0,7731	0,8404	0,9125	0,9898	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,08	0,0008	0,0022	0,0058	0,0137	0,0297	0,0597	0,1123	0,1989	0,3341	0,5365	0,8302	0,9026	0,9802	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,09	0,0008	0,0024	0,0062	0,0146	0,0317	0,0638	0,12	0,2125	0,357	0,5734	0,8877	0,9652	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,1	0,0009	0,0026	0,0066	0,0156	0,0338	0,068	0,1278	0,2262	0,38	0,6106	0,9456	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 34: simulação 27 + inibidor 1

Vazão inibidor 2 (t)		estrutura 3																									
		Temperatura (K)																									
		260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	362	364	366	368	370	372	374	376	378	380	382	384	386	388	390
0	0	0,0011	0,0027	0,0065	0,0141	0,0284	0,0536	0,0951	0,1598	0,2562	0,395	0,429	0,4652	0,504	0,5454	0,5895	0,6366	0,6867	0,7402	0,7972	0,8579	0,9225	0,9914	1	1	1	1
0,01	0	0,0011	0,0028	0,0066	0,0143	0,0289	0,0545	0,0967	0,1626	0,2608	0,402	0,4366	0,4735	0,513	0,5551	0,6	0,6479	0,699	0,7535	0,8115	0,8733	0,9392	1	1	1	1	1
0,02	0	0,0011	0,0028	0,0067	0,0146	0,0294	0,0555	0,0984	0,1654	0,2653	0,409	0,4441	0,4817	0,5219	0,5647	0,6104	0,6592	0,7112	0,7666	0,8257	0,8886	0,9557	1	1	1	1	1
0,03	0	0,0011	0,0029	0,0068	0,0148	0,0299	0,0564	0,1001	0,1682	0,2697	0,4159	0,4516	0,4898	0,5307	0,5743	0,6208	0,6704	0,7233	0,7797	0,8398	0,9038	0,972	1	1	1	1	1
0,04	0	0,0011	0,0029	0,0069	0,0151	0,0304	0,0573	0,1017	0,1709	0,2742	0,4227	0,4591	0,4979	0,5394	0,5838	0,6311	0,6815	0,7353	0,7927	0,8538	0,9189	0,9883	1	1	1	1	1
0,05	0	0,0011	0,003	0,007	0,0153	0,0309	0,0583	0,1034	0,1737	0,2786	0,4295	0,4665	0,506	0,5482	0,5932	0,6413	0,6926	0,7472	0,8055	0,8677	0,9339	1	1	1	1	1	1
0,06	0	0,0012	0,003	0,0071	0,0155	0,0314	0,0592	0,105	0,1764	0,2829	0,4363	0,4738	0,5139	0,5568	0,6026	0,6514	0,7035	0,7591	0,8183	0,8814	0,9487	1	1	1	1	1	1
0,07	0	0,0012	0,0031	0,0073	0,0158	0,0319	0,0601	0,1066	0,1791	0,2873	0,443	0,4811	0,5218	0,5654	0,6119	0,6615	0,7144	0,7708	0,831	0,8951	0,9635	1	1	1	1	1	1
0,08	0	0,0012	0,0031	0,0074	0,016	0,0324	0,061	0,1082	0,1818	0,2916	0,4496	0,4883	0,5297	0,5739	0,6211	0,6715	0,7252	0,7825	0,8436	0,9087	0,9781	1	1	1	1	1	1
0,09	0	0,0012	0,0032	0,0075	0,0163	0,0328	0,0619	0,1098	0,1845	0,2959	0,4563	0,4955	0,5375	0,5824	0,6303	0,6814	0,7359	0,7941	0,8561	0,9222	0,9927	1	1	1	1	1	1
0,1	0	0,0012	0,0032	0,0076	0,0165	0,0333	0,0628	0,1114	0,1871	0,3001	0,4628	0,5027	0,5453	0,5908	0,6394	0,6912	0,7466	0,8056	0,8685	0,9356	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 35: simulação 27 + inibidor 2

#### VIII.4 ANEXO IV – PROGRAMA EM MATLAB PARA DETERMINAR QUAIS PARAMETROS DO MODELO UNIFAC-DORTMUND SERÃO USADOS AO LONGO DAS SIMULAÇÕES

```
clc
clear all

I{1}=[1 1 9;1 2 23;1 3 8;4 12 3;4 13 3;3 9 8;3 10 18;5 14 1;18 38 2;29 60 2];
I{2}=[1 1 1;1 2 3;5 14 2;3 10 6;3 9 6;18 38 1];
I{3}=[1 1 1;1 2 2;3 10 13;3 9 11;4 12 1;5 14 2];
I{4}=[3 9 8;3 10 2];
I{5}=[1 1 4;1 2 18;1 3 3;3 9 5;3 10 11;4 12 5];
I{6}=[1 1 2;1 2 6];
I{7}=[1 1 3;1 2 7;1 3 5];
I{8}=[3 9 9;3 10 10;4 11 11];
I{9}=[1 1 1;3 9 5;3 10 1;4 12 1];
I{10}=[1 1 3;1 2 7;1 3 5];
I{11}=[1 1 1;3 9 5;3 10 1;4 12 1];
I{12}=[3 9 4;3 10 2;4 11 2];
I{13}=[3 9 3;3 10 3;4 11 3];

A=cell2mat(I);

grupos=unique(A(:,1))
subgrupos=unique(A(:,2))
```

## VIII.5 ANEXO V – PROGRAMA EM MATLAB PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO DO ASFALTENO

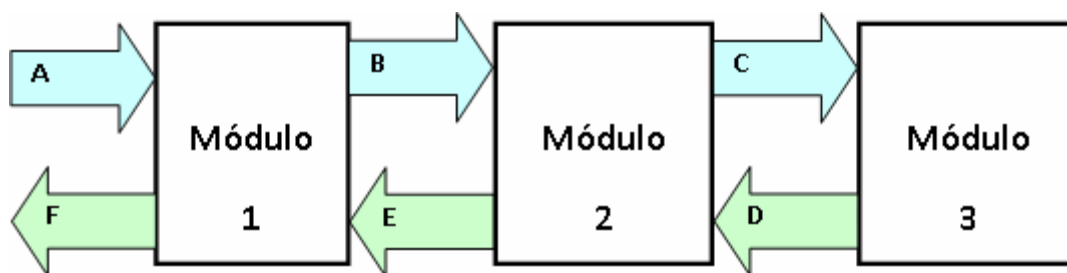
O programa está estruturado em um script principal e duas funções. Desta forma pode-se dizer que o programa apresenta três módulos de cálculo, sendo o módulo 1 o script principal e os outros dois módulos as funções. Abaixo segue a função desempenhada por cada módulo do programa.

O módulo 1 é responsável principalmente pela entrada de dados no programa e pela propagação destes dados para o módulo 2. No módulo 1 são inseridas todas as informações referentes ao sistema sob análise e as condições de simulação. Neste módulo também está o comando `fsolve`, que resolve numericamente a função objetivo  $F$  que está contida no Módulo 2. O módulo 1 corresponde às etapas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 11 do procedimento de cálculo apresentado na Seção III.2.2.5.

No módulo 2 está contida a função objetivo  $F$  e nele são calculados os parâmetros necessários para o seu cálculo, com exceção do coeficiente de atividade que é calculado no módulo 3. Para isso, o módulo 2 recebe os dados necessários para os cálculos dos parâmetros da função objetivo  $F$  do módulo 1. O módulo 2 corresponde às etapas 7 e 9 do procedimento de cálculo apresentado na Seção III.2.2.5.

Já o módulo 3, é responsável pelo cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida para todos os componentes do sistema. Neste módulo estão localizadas as tabelas com os parâmetros dos grupos e subgrupos do modelo modificado UNIFAC-Dortmund e ele recebe do módulo 2 os dados necessários para o cálculo do coeficiente de atividade, e retorna este valor calculado para o módulo 2. O módulo 3 corresponde à etapa 10 do procedimento de cálculo apresentado na Seção III.2.2.5.

A Figura 35 ilustra o fluxo de informações entre os módulos.



**Figura 35:** Fluxo de informações entre os módulos do programa

**Tabela 36: Legenda da Figura 35**

<b>A - entrada de dados no módulo 1</b>	<b>B - entrada de dados no módulo 2</b>	<b>C - entrada de dados no módulo 2</b>
FRM1	estimativa inicial de $f (f_0)$	I
FRM2	$Z_g$	x
PM1	NC	T
PM2	I	NC
VP	T	
VI	R	
I	PM1	
R	gruposjoback	
gruposjoback		
estimativa inicial de $f (f_0)$		
<b>D - saída de dados no módulo 3</b>	<b>E - saída de dados no módulo 2</b>	<b>F - saída de dados no módulo 1</b>
$\gamma_i$	Função objetivo F	f (calculado)

É relevante salientar que no módulo 2 estão os parâmetros de grupos e as fórmulas para o cálculo das propriedades do asfalto puro pelo método de Joback.

Com relação à notação utilizada no programa e a mencionada no procedimento de cálculo, a diferença principal está na notação do vetor com a fração molar global do sistema. No procedimento de cálculo este vetor foi nomeado com  $Z_g$  e no programa ele foi nomeado apenas de  $z$ .

Outra informação importante com relação ao programa é que o módulo 3 não apresenta todos os parâmetros de grupos e subgrupos disponíveis na literatura. Apenas os parâmetros de grupos e subgrupos que serão utilizados ao longo das simulações foram inseridos neste módulo. Para identificar os parâmetros de quais grupos e subgrupos seriam necessários inserir no módulo 3, foi elaborado uma rotina computacional que a partir da estrutura de grupos e subgrupos de todos os constituintes dos dois sistemas avaliados, informa quais parâmetros são necessários conhecer para realizar as simulações. Esta posição foi adotada pois o número de parâmetros utilizados para a avaliação do sistema é muito inferior ao número de dados disponível na literatura, sendo desnecessário no momento um trabalho braçal de inserir todos os dados que não serão utilizados neste trabalho.

### **Módulo 1 – Petróleo + inibidor 1**

% Programa para avaliação qualitativa do equilíbrio sólido líquido do  
 % asfalto  
 %ESL1  
 % Módulo 1 - sistema com petróleo + inibidor 1

clc  
clear all

%ENTRADAS

%componetes

% Petróleo

%1 - asfalteno

%2 - aromático(naftaleno)

%3 - resina

%4 - saturados

% Inibidor 1

%5 - querosene

%6 - tolueno

%7 - etilbenzeno

%2 - naftaleno

%Composição SARA (porcentagem mássica)

FRM1=[0.1043  
0.4489  
0.1421  
0.3047];

% Composição do inibidor 1 (porcentagem mássica)

FRM2=[0.3026  
0.6808  
0.0083  
0.0083];

% matriz com a massa molar (kg/kmol)

% petróleo

PM1=[2400  
128.17  
618.46  
114.08];

% inibidor

PM2=[208  
92.14  
106.2  
128.17];

% Vazão de petróleo

VP=42039; %kg/d

```

% Vazão do inibidor 1

razao = [0:0.01:0.1]; %faixa da razão entre a vazão de inibidor e a vazão de petróleo
%que será avaliada

temp = [270:10:330]; % Faixa de temperatura em que o equilíbrio será avaliado

f = zeros(length(razao),length(temp));
fval = zeros(length(razao),length(temp));

for j = 1:length(temp)
for i = 1:length(razao)

VI=VP*razao(i);

% Matriz com os componentes - I(i)=[grupos subgrupos repetições]

% Petróleo
I{1}=[1 1 9;1 2 23;1 3 8;4 12 3;4 13 3;3 9 8;3 10 18;5 14 1;18 38 2;29 60 2];
I{2}=[3 9 8;3 10 2];
I{3}=[1 1 4;1 2 18;1 3 3;3 9 5;3 10 11;4 12 5];
I{4}=[1 1 2;1 2 6];

% Inibidor
I{5}=[1 1 3;1 2 7;1 3 5];
I{6}=[3 9 9;3 10 10;4 11 11];
I{7}=[1 1 1;3 9 5;3 10 1;4 12 1];

% fração molar global dos componentes

zp=((VP.*FRM1)./PM1)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));
zi=((VI.*FRM2)./PM2)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));

z=[zp
   zi] ;

z(2)=zp(2)+zi(4);
z(8)=[];

% número de coordenação do modelo unifac
Z=10;

% Constante universal dos gases reais
R=8.314472*10^-3; %kJ/(K.mol)

% Temperatura - K

T = temp(j);

```

```
%ESTRUTURA ASFALTENO PARA O Método de JOBACK
```

```
%gruposjobac=[n° de repetições grupo]
```

```
gruposjobac= [10  1  
              21  2  
              1  3  
              5  11  
              10 12  
              6  14  
              30 15  
              1  20  
              2  35  
              2  41];
```

```
% número de componentes  
NC = length(I);
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%Solução da função objetivo
```

```
f0 = 0.5;      % Estimativa inicial do fator f
```

```
options=optimset('Display','iter','TolX',1e-20,'TolFun',1e-20);
```

```
[f(i,j),fval(i,j)] = fsolve(@(f)myfun(f,z,NC,I,T,Z,gruposjobac,R,PM1(1)),f0,options);
```

```
if f(i,j)<=1 & f(i,j)>0.0000001
```

```
    f(i,j)=f(i,j);
```

```
else
```

```
    if f(i,j)>1
```

```
        f(i,j)=1;
```

```
    else f(i,j)<0.0000001
```

```
        f(i,j)=0;
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

## Módulo 1 – Petróleo + inibidor 2

```
% Programa para avaliação qualitativa do equilíbrio sólido líquido do  
% asfalteno  
%ESL2  
% Módulo 1 - sistema com petróleo + inibidor 2  
clc  
clear all
```

```
%ENTRADAS
```

```
%comonetes
```

```
% Petróleo
```

```
%1 - asfalteno
```

```
%2 - aromático(naftaleno)
```

```
%3 - resina
```

```
%4 - saturados
```

```
% Inibidor 2
```

```
%3 - heave aromatic destillate (resina)
```

```
%5 - querosene
```

```
%6 - etilbenzeno
```

```
%2 - naftaleno
```

```
%7 - xileno
```

```
%8 - 1,2,4-trimetilbenzeno
```

```
%Composição SARA (porcentagem mássica)
```

```
FRM1=[0.1043  
0.4489  
0.1421  
0.3047];
```

```
% Composição inibidor 2 (porcentagem mássica)
```

```
FRM2=[0.52325581395349  
0.23255813953488  
0.08720930232558  
0.08720930232558  
0.03488372093023  
0.03488372093023];
```

```
% matriz com a massa molar (kg/kmol)
```

```
% petróleo
```

```
PM1=[2400  
128.17  
618.46
```



```

    114.08];
% inibidor

PM2=[618.46
    208
    106.2
    128.17
    106.2
    120];

% Vazão de petróleo

VP=42039; %kg/d

razao = [0:0.01:0.1]; %faixa da razão entre a vazão de inibidor e a vazão de petróleo
%que será avaliada

temp =[270:10:330]; % Faixa de temperatura em que o equilíbrio será avaliado

f = zeros(length(razao),length(temp));
fval = zeros(length(razao),length(temp));

for j = 1:length(temp)
for i = 1:length(razao)

    VI=VP*razao(i);

% Matriz com os componentes - I(i)=[grupos subgrupos repetições]

% Petróleo
I{1}=[1 1 1;1 2 3;5 14 2;3 10 6;3 9 6;18 38 1];
I{2}=[3 9 8;3 10 2];
I{3}=[1 1 4;1 2 18;1 3 3;3 9 5;3 10 11;4 12 5];
I{4}=[1 1 2;1 2 6];

% Inibidor
I{5}=[1 1 3;1 2 7;1 3 5];
I{6}=[1 1 1;3 9 5;3 10 1;4 12 1];
I{7}=[3 9 4;3 10 2;4 11 2];
I{8}=[3 9 3;3 10 3;4 11 3];

% fração molar global dos componentes

zp=((VP.*FRM1)./PM1)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));
zi=((VI.*FRM2)./PM2)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));

z=[zp
    zi] ;

z(2)=zp(2)+zi(4);

```

```

z(3)=zp(3)+zi(1);
z(5)=[];
z(8)=[];

% número de coordenação do modelo unifac
Z=10;

% Constante universal dos gases reais
R=8.314472*10^-3; % kJ/(K.mol)

% Temperatura - K
T = temp(j);

%ESTRUTURA ASFALTENO PARA O Método de JOBACK

%gruposjobac=[n° de repetições grupo]

gruposjobac= [10  1
              21  2
               1  3
               5  11
              10  12
               6  14
              30  15
               1  20
               2  35
               2  41];

% número de componentes
NC = length(I);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Solução da função objetivo
f0 = 0.5; % Estimativa inicial do fator f
options=optimset('Display','iter','TolX',1e-20,'TolFun',1e-20);
[f(i,j),fval(i,j)] = fsolve(@(f)myfun(f,z,NC,I,T,Z,gruposjobac,R,PM1(1)),f0,options);

if f(i,j)<=1 & f(i,j)>0.0000001
    f(i,j)=f(i,j);
else
    if f(i,j)>1
        f(i,j)=1;
    else f(i,j)<0.0000001
        f(i,j)=0;
    end
end
end

end

```

end

**- Módulo 2**

%Módulo 2

function F = myfun(f,z,NC,I,T,Z,gruposjobac,R,PM1)

%fração molar na fase líquida

x=z.\*[f;ones(NC-1,1)]./sum(z.\*[f;ones(NC-1,1)]);

%%%

% cálculo do coeficiente de atividade para os componentes da fase líquida

%Chama o Módulo 3

gamai=UNIFAC(I,x,T,Z,NC);

%%%

% Método de Joback

% tabelajoback=[grupo Tmi deltaHf]

```
tb_jobac= [1 -5.1 0.908
           2 11.27 2.590
           3 12.64 0.749
           4 46.43 -1.46
           5 -4.32 -0.473
           6 8.73 2.961
           7 11.14 3.063
           8 17.78 4.72
           9 -11.18 2.322
          10 64.32 4.151
          11 7.75 0.490
          12 19.88 3.243
          13 60.15 -1.373
          14 8.13 1.101
          15 37.02 2.394
          16 -15.78 1.398
          17 13.55 2.515
          18 43.43 3.603
          19 41.69 2.724
          20 44.45 2.406
          21 82.83 4.490
          22 22.23 1.188
          23 23.05 5.879
          24 61.20 4.189
          25 75.97 0
          26 36.9 3.197
```

```

27 155.5 11.051
28 53.6 6.959
29 2.08 3.624
30 66.89 3.515
31 52.66 5.099
32 101.51 7.490
33 48.84 4.703
34 0 0
35 68.40 3.649
36 68.91 0
37 59.89 2.414
38 127.24 9.679
39 20.09 2.360
40 34.4 4.130
41 79.93 1.557];

```

```

% matriz com as propriedades dos grupos da molécula do asfalto
%contribuicao grupos=[gruposjobac(:,1) tb_jobac(gruposjobac(:,2),:)]];

```

```

%temperatura de fusão do asfalto puro
%Tmi=122.5+sum(contribuicao grupos(:,1).*contribuicao grupos(:,3));

```

```

Tmi= 535.5; %K

```

```

%entalpia de fusão do asfalto puro
%deltaHf=-0.88+sum(contribuicao grupos(:,1).*contribuicao grupos(:,4));

```

```

deltaHf=(9.1*PM1(1))/1000; ;%kj/mol

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

% Equilíbrio sólido líquido

```

```

psi=exp((deltaHf/(R*Tmi))*((T-Tmi)/T));

```

```

% Função objetivo F
F=x(1)*gama(1)-psi;

```

### **- Módulo 3**

%Módulo 3

function [gammai]=UNIFAC(L,x,T,Z,NC)

% Tabela parametros UNIFAC

% Tabela com os parametros R e Q

% rq\_unifac=[grupo,subgrupo,R,Q]

```
rq_unifac=      [1  1  0.6325  1.0608
                  1  2  0.6325  0.7081
                  1  3  0.6325  0.3554
                  3  9  0.3763  0.4321
                  3 10  0.3763  0.2113
                  4 11  0.9100  0.9490
                  4 12  0.9100  0.7962
                  4 13  0.9100  0.3769
                  5 14  1.2302  0.8927
                  18 38  2.8882  2.2496
                  29 60  1.5350  1.3160];
```

% Cálculo dos parametros ri e qi

% Busca dos parametros R e Q na tabela

for i =1:NC

    m=I{i};

    [lin,col]=size(m);

    for j=1:lin

        pos1 = find(rq\_unifac(:,2)==m(j,2));

        R{i}(j) = rq\_unifac(pos1,3);

        Q{i}(j) = rq\_unifac(pos1,4);

    end

%O r e q de cada componente

    r(i) = sum(R{i}'.\*m(:,3));

    q(i) = sum(Q{i}'.\*m(:,3));

end



```

end
amk=amk_unifac(pos2,pos3);

% Montando a matriz bmk

for j=1:m
    pos2(j)=find(bmk_unifac(:,1)==B(j,1));
    pos3(j)=find(bmk_unifac(1,)==B(j,1));
end
bmk=bmk_unifac(pos2,pos3);

% Montando a matriz cmk

for j=1:m
    pos2(j)=find(cmk_unifac(:,1)==B(j,1));
    pos3(j)=find(cmk_unifac(1,)==B(j,1));
end
cmk=cmk_unifac(pos2,pos3);

% cálculo do parametro talmk

talmk=exp(-(amk+bmk.*T+cmk.*T^2)./T);

% cálculo do parametro eik

for i=1:NC
    A{i}=[k zeros(length(k),1)];
    m=I{i};
    eik{i}=[I{i}(:,2) Q{i}'.*m(:,3)./q(i)];
    [lin2,col2]=size(eik{i});
    for j=1:lin2
        pos4=find(A{i}(:,1)==eik{i}(j,1));
        A{i}(pos4,2)=eik{i}(j,2);
    end
end
end
eik=A;

% Cálculo do parametro betaik

for i=1:NC
    [lin,col]=size(talmk);
    for j=1:lin
        betaik{i}(j)=[sum(eik{i}(:,2).*talmk(:,j))];
    end
end
betaik{i}=[k betaik{i}'];
end

% Cálculo de tetak

for i=1:NC
    tetak{i}=[eik{i}(:,1) (x(i).*q(i).*eik{i}(:,2))/sum(x.*q)'];
end

```

```

end
tetak=cell2mat(tetak');
for i=1:length(k)
    pos_t{i}= find(tetak(:,1)==k(i));
    tetak2{i} =[k(i) sum(tetak(pos_t{i},2))];
end
tetak=cell2mat(tetak2');

% Cálculo do parametro sk

[lin,col]=size(talmk);
for j=1:col
sk{j}=[k(j,1) sum(tetak(:,2).*talmk(:,j))];
end
sk=cell2mat(sk');

% Cálculo dos parametros Ji e Li
for i=1:NC
    J(i)=r(i)/sum(r'.*x);
    J_(i)=r(i)^(3/4)/sum((r'.^(3/4)).*x);
    L(i)=q(i)/sum(q'.*x);
end

% Cálculo do coeficiente de atividade
for i=1:NC
    lngamaic(i)=1-J_(i)+log(J_(i))-(Z/2*q(i)*(1-(J(i)/L(i))+log(J(i)/L(i))));

    lngamair(i)=q(i)*(1-sum((tetak(:,2).*betaik{i}(:,2))./sk(:,2))-
    (eik{i}(:,2).*log(betaik{i}(:,2))./sk(:,2))));

    lngamai(i)=lngamaic(i)+lngamair(i);

    gamai(i)=exp(lngamai(i));
end
gamai=gamai';

```



## VIII.6 ANEXO VI – PROGRAMA EM MATLAB PARA OBTER A SUPERFÍCIE DA FUNÇÃO OBJETIVO F.

% Programa para obter a superfície da função objetivo F

clc

clear all

%ENTRADAS

%comonetes

% Petróleo

%1 - asfalto

%2 - aromático(naftaleno)

%3 - resina

%4 - saturados

% Inibidor 1

%5 - querosene

%6 - tolueno

%7 - etilbenzeno

%2 - naftaleno

%Composição SARA (porcentagem mássica)

```
FRM1=[0.1043  
      0.4489  
      0.1421  
      0.3047];
```

% Composição do inibidor 1 (porcentagem mássica)

```
FRM2=[0.3026  
      0.6808  
      0.0083  
      0.0083];
```

% matriz com o peso molecular (kg/kmol)

% petróleo

```
PM1=[2400  
     128.17  
     618.46  
     114.08];
```

```
% inibidor
PM2=[208
      92.14
      106.2
      128.17];
```

```
% Vazão mássica de petróleo
```

```
VP=42039; %kg/d
VI=0; %kg/d
```

```
% Matriz com os componentes - I(i)=[grupos subgrupos repetições]
```

```
% Petróleo
I{1}=[1 1 9;1 2 23;1 3 8;4 12 3;4 13 3;3 9 8;3 10 18;5 14 1;18 38 2;29 60 2];
I{2}=[3 9 8;3 10 2];
I{3}=[1 1 4;1 2 18;1 3 3;3 9 5;3 10 11;4 12 5];
I{4}=[1 1 2;1 2 6];
```

```
% Inibidor
I{5}=[1 1 3;1 2 7;1 3 5];
I{6}=[3 9 9;3 10 10;4 11 11];
I{7}=[1 1 1;3 9 5;3 10 1;4 12 1];
```

```
% fração molar global dos componentes
```

```
zp=((VP.*FRM1)./PM1)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));
zi=((VI.*FRM2)./PM2)./(sum((VP.*FRM1)./PM1)+sum((VI.*FRM2)./PM2));
```

```
z=[zp
   zi];
```

```
z(2)=zp(2)+zi(4);
z(8)=[];
```

```
%Número de coordenação do modelo unifac
Z=10;
```

```
% Constante dos gases Reais
R=8.314472*10^-3; %kJ/(K.mol)
```

```
%ESTRUTURA ASFALTENO PARA O Método JOBACK
```

```
% - gruposjobac=[n°de repetições grupo]
```

```
gruposjobac= [10 1
               21 2]
```

```

1 3
5 11
10 12
6 14
30 15
1 20
2 35
2 41];

```

```

% número de componentes
NC = length(I);

```

```

% gráfico F

```

```

f2 = 0:.05:1;
T2 = 100:1:500;
[f1,T1] = meshgrid(f2,T2);

for i = 1:length(T1);
    for j=1:length(f2)
        F(i,j) = myfun(f1(i,j),z,NC,I,T1(i,j),Z,gruposjobac,R,PM1(1));
    end
end
% plot(f1,F)
mesh(T1,f1,F)
xlabel('Temperatura')
ylabel('Fator f')
zlabel('Função objetivo (F)')

```