

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Procedimento Experimental para Estudos de Equilíbrio de Fases de Sistemas Envolvendo Frações de Petróleo através do Uso do Ultrassom.

AUTORES:

Ana Mehl, , José Flavio Feiteira, Fábio Pedro do Nascimento, Fernando L. P. Pessoa, Silvia Maria Cruzeiro da Silva

INSTITUIÇÃO:

Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro – PRH13/ANP

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Procedimento Experimental para Estudos de Equilíbrio de Fases de Sistemas Envolvendo Frações de Petróleo através do Uso do Ultrassom.

Abstract

In separation process of multicomponent systems based on phase equilibrium is essential know the phase behavior and the critical points of the system for determination and optimization of the operational conditions. These study presents the description of experimental apparatus and of the experimental procedure developed to determine the equilibrium phase dates of a system composed by any petroleum fraction and a supercritical solvent like CO₂. The used method, named acoustic method, allows the composition identification of the phases in equilibrium also in cloudy systems as are the systems formed by residues of crude oil. The acoustic methodology, based on the ultra-sound technology will be used in the study of the phase equilibrium and experimental characterization of the system, in benches scale, operating in severe conditions of temperature and pressure. The acoustic method is one not invasive and not subjective technique, what becomes the work in high pressures safer.

Introdução

O conhecimento do comportamento das fases em equilíbrio, ou seja, a determinação dos envelopes de fases é etapa fundamental para o projeto de processos de separação de misturas multicompostas, e por isto, de grande interesse da indústria de petróleo e gás. A técnica experimental mais utilizada para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes consiste na determinação da composição química, por meio de amostragem de cada uma das fases do sistema, para condições de temperatura e pressão em equilíbrio. Porém, quando o processo de obtenção do equilíbrio termodinâmico é longo e difícil, quando a amostragem pode comprometer o equilíbrio, ou quando a amostra não é representativa da fase em questão, este método não é adequado. (Kordikowski *et al.* 1998). Nesta situação, o método de visualização da transição de fases é preferido. Em sistemas transparentes, as mudanças de fases (ponto de bolha, ponto de orvalho, separação líquido-líquido, início de cristalização) podem ser determinadas, diretamente, por meio ótico. O método visual utiliza a observação direta do aparecimento e desaparecimento de uma interface entre as fases como meio de determinar tanto a transição de fases, como as propriedades críticas para sistemas multicomponentes. (Kordikowski *et al.* 1998). Para o estudo de sistemas opacos em condições severas de pressão e temperatura ainda existem limitações a serem superadas uma vez que a visualização da transição de fases fica comprometida. Cabe ressaltar também que a visualização é uma medida subjetiva de uma grandeza não mensurável. Além disto, a escassez de dados experimentais disponíveis na literatura, relacionados a sistemas envolvendo frações de petróleo, aliada a dificuldade destas determinações motivaram o desenvolvimento do presente trabalho. Com este objetivo está sendo desenvolvida uma ferramenta baseada no uso do ultrassom (US), mais precisa no que diz respeito à validade dos resultados obtidos. Esta técnica utiliza a metodologia classificada como sintética sendo a visualização da transição de fases, uma medida subjetiva no método baseado na visualização, substituída pela observação da variação de amplitude da onda ultrassônica, uma grandeza mensurável. Com relação ao uso do ultrassom em estudos de equilíbrio de fases, o mesmo é baseado na diferença de impedância acústica observada na mudança de fase. A transição da fase líquida para a fase vapor é precisamente identificada, pois a amplitude da onda acústica propagada na amostra é fortemente atenuada na fase gasosa, quando comparada com a amplitude da onda que se propaga na fase líquida. Em um meio constituído de líquido sob pressão, a amplitude do sinal é máxima e quando uma bolha de vapor é formada ocorre o espalhamento da onda em função da diferença de impedância entre a bolha e o meio, fazendo com que a amplitude do sinal de US atinja valores mínimos. O aparato experimental é

constituído, basicamente, dos seguintes elementos: bomba de alta pressão tipo seringa, célula de equilíbrio de volume variável, par de transdutores ultrassônicos, microcomputador com placa geradora/receptora de sinais, além de osciloscópio, transdutor de pressão e sistema de controle e medição de temperatura. O fluxograma do aparato experimental projetado e montado no Laboratório de Engenharia Química da Escola de Química /UFRJ é apresentado. O procedimento experimental foi desenvolvido sendo descrito.

Fundamento Teórico

O ultrassom (US) é uma onda mecânica que possui uma frequência situada acima do limite da audição humana (20 KHz). Como qualquer onda, seja ela eletromagnética ou mecânica, a onda acústica transmite energia e pode ser descrita por vários parâmetros como, por exemplo, a pressão. Para que a onda acústica se propague é necessário um meio e, dependendo deste meio e de suas características diversos fenômenos podem ser observados (absorção, reflexão, espalhamento, refração,...). Pode-se dizer que estes fenômenos são funções das características do meio e de seus contornos.

O uso do ultrassom em estudos de equilíbrio de fases é baseado na diferença de impedância acústica observada na mudança de fase. A impedância acústica é o produto entre a velocidade do som e a massa específica do meio. Assim, a transição de fase do tipo líquido → vapor é facilmente identificada, pois a amplitude da onda acústica que propaga pela amostra é fortemente atenuada na fase gasosa, quando comparada a uma atenuação na fase líquida. Assim, no instante da transição de fase a amplitude do sinal do US praticamente desaparece. Este princípio acústico está baseado na diferença de impedância da bolha e o meio propriamente dito, da seguinte maneira: a onda de ultrassom, gerada pelo transdutor propaga-se atravessando o meio. Sendo o meio constituído de somente de líquido sob pressão, a amplitude do sinal é máxima. Quando uma bolha de vapor está presente no meio esta provoca o espalhamento da onda devido à diferença de impedância entre a bolha e o líquido, fazendo com que a amplitude do sinal de US atinja valores mínimos.

Quando se observa a propagação de uma onda mecânica em uma corda, percebe-se que, embora não ocorra transporte de massa entre as extremidades da corda (apenas transporte de energia), as partículas do meio se movimentam em torno de uma posição de equilíbrio. Por esta razão a impedância acústica também é equivalente à relação entre a pressão e velocidade da partícula. É preciso estar atento à diferença entre os dois conceitos: enquanto um se refere à velocidade de propagação da onda no meio, o outro se refere à velocidade de uma partícula do meio, sujeita à oscilação causada pela passagem da referida onda. Trabalhos experimentais demonstraram a forte dependência entre a velocidade de propagação da onda de ultrassom com as condições de temperatura e pressão do meio por onde ela se propaga.

Relação entre a velocidade do som e propriedades PVT do meio

A velocidade de propagação do ultra-som (c) num determinado meio, apresentada na equação (1) pode ser determinada experimentalmente através da relação entre a distância (d) entre os transdutores (emissor e receptor), e o intervalo de tempo (t) decorrido para que o pulso ultrassônico percorra esta distância

$$c = \frac{d}{t} \quad (1)$$

A medida precisa da velocidade do ultrassom pode ter um papel importante na caracterização do efeito da pressão nas propriedades termodinâmicas de líquidos se esta coincidir perfeitamente com a velocidade do som, o que é possível no limite de baixa frequência. Neste caso,

a velocidade do som c é uma propriedade puramente termodinâmica relacionada à densidade ρ e ao coeficiente de compressibilidade isentrópica k_s através da equação de Newton – Laplace, conforme a equação (2):

$$k_s = \frac{1}{\rho \cdot c^2} \quad (2)$$

O coeficiente de compressibilidade isotérmica k_t pode ser correlacionado a k_s pela equação (3) apresentada a seguir:

$$k_t = k_s + \frac{T \cdot \alpha_p^2}{\rho \cdot C_p} \quad (3)$$

onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante e α_p é o coeficiente de expansão térmica isobárica.

Substituindo a definição de k_s (eq. 2) na equação 3 tem-se a expressão da variação da densidade com a pressão durante um processo isotérmico (Daridon, J. L. 1998) descrita pela equação 4 apresentada a seguir:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T \cdot \alpha^2}{C_p} \quad (4)$$

Integrando a equação (4) em relação à pressão, obtém-se uma equação que relaciona a densidade do meio com a velocidade de propagação do som neste meio:

$$\rho(P, T) = \rho_0(P_0, T) + \int_{P_0}^P \frac{1}{c^2} dP + T \cdot \int_{P_0}^P \frac{\alpha^2}{C_p} dP \quad (5)$$

sendo P_0 a pressão atmosférica e ρ_0 a densidade na pressão atmosférica e na temperatura T .

Desta forma, a partir da velocidade de propagação do ultrassom num determinado meio, é possível conhecer o comportamento da densidade e do coeficiente de compressibilidade isotérmico em função da pressão. Por estas razões a velocidade do som no meio é considerada a propriedade mais acessível na avaliação do comportamento de sistemas à alta pressão.

Aparato Experimental – Descrição

A partir do estudo teórico, revisão bibliográfica e da experiência no laboratório com a metodologia sintética visual foi projetado um aparato experimental para o estudo do equilíbrio de fases baseado no uso do ultrassom.

A Figura 1 apresenta um fluxograma representativo do aparato experimental e os seus componentes são descritos a seguir.

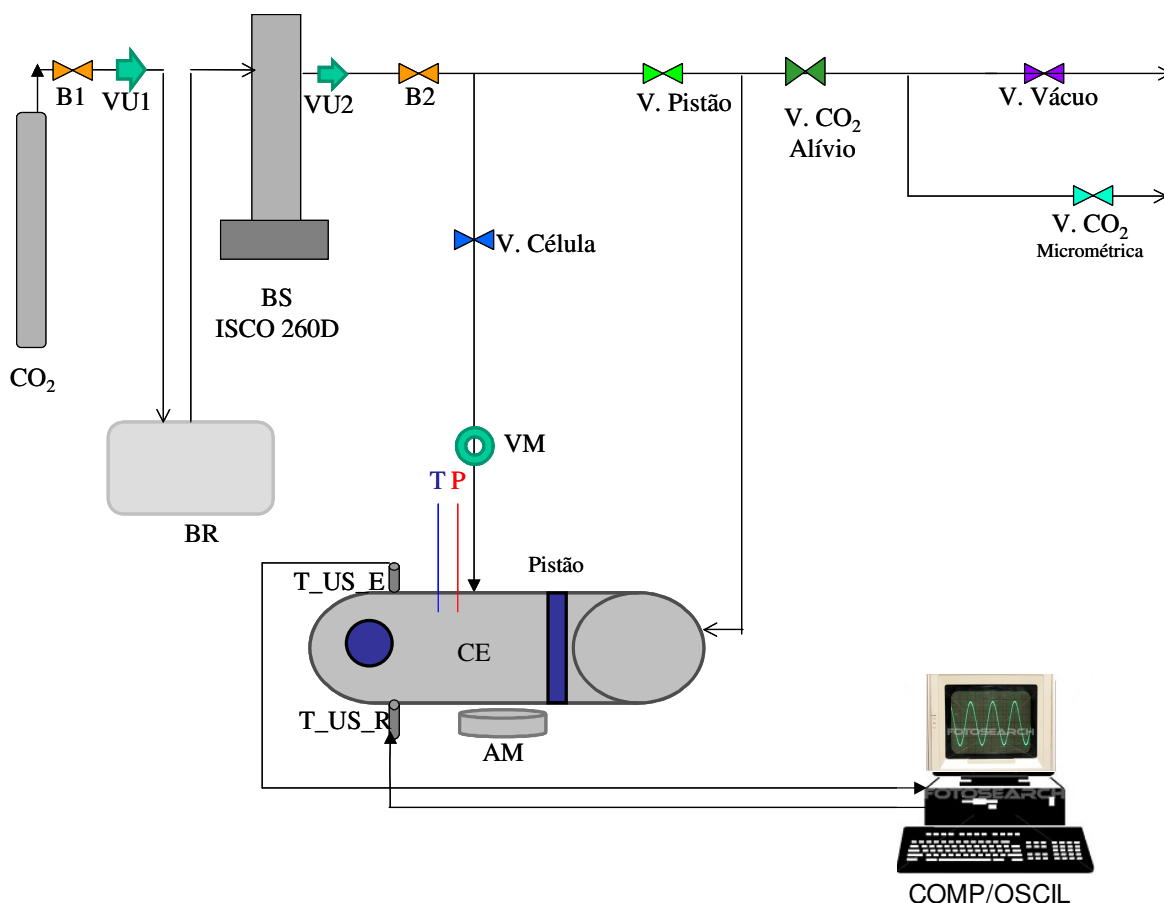


Figura 1 – Fluxograma do Aparato Experimental para Estudo do Equilíbrio de Fases Via Metodologia Sintética com Uso do Ultrassom.

Onde:

CE - Célula de Equilíbrio → construída em aço inox 316 L, possui: pistão móvel responsável pela pressurização/despressurização do sistema, entradas para sensor de temperatura, transdutor de pressão, linha de alimentação/descarga, entrada para fluido pelo fundo do pistão. Foi projetada para acomodar dois transdutores de US acoplados com localização diametralmente oposta e perfeitamente alinhados, dois visores de safira (um para iluminação e outro para visualização) e agitação.

T_US_E e **T_US_R** – Par de Transdutores de US → são responsáveis pela emissão e recepção da onda ultra-sônica sendo construídos a partir de material piezelétrico. A frequência de operação é de 3 MHz. O T_US_E recebe o sinal elétrico vindo do computador transformando-o em uma onda de US na frequência de trabalho. O T_US_R recebe a onda de US que propagou através do fluido em estudo e a transforma em sinal elétrico. Ambas as ondas são analisadas em tempo real no computador e no osciloscópio. A distância entre os dois transdutores de US é fixa e conhecida e corresponde ao caminho da onda de US.

BS ISCO 260D – Bomba Tipo Seringa → responsável pela pressurização e bombeamento do fluido para o interior da célula e para o movimento do pistão pressurizando o fluido em estudo. Este equipamento permite o controle do volume de fluido deslocado do cilindro da bomba para a célula.

AM – Agitador Magnético → o sistema de agitação é utilizado para que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente. Uma barra de ferro recoberta com teflon inserida no interior da célula de equilíbrio é acionada pela placa de agitação.

T – Sistema de Controle e Medida da Temperatura → Composto de fita de aquecimento enrolada em volta da célula de equilíbrio responsável pelo aquecimento do sistema, Termopar tipo J responsável pela medida da temperatura no interior da célula, Indicador/Controlador de Temperatura, Microprocessador com Relé de Estado Sólido c/ Dissipadores responsáveis pela indicação da temperatura da célula e controle do aquecimento através da fita de aquecimento.

P – Sensor de Pressão – instrumento para a medição da pressão do sistema.

BR - Banho de Recirculação Ultratermostático → é utilizado para resfriar a corrente de CO₂ antes que a mesma entre na bomba de alta pressão que garante que o CO₂ seja alimentado na fase líquida. Além disto, permite a circulação de fluido de refrigeração (mistura etanol/água) pela camisa de resfriamento do cilindro da bomba seringa mantendo o CO₂ a baixa temperatura.

VU1, VU2, B1, B2, V. Célula, VM, V. CO₂ Alívio, V. Pistão, V. CO₂ Micrométrica, V. Vácuo – Conjunto de Válvulas → através da manipulação destas válvulas é possível carregar a célula, movimentar o pistão pressurizando e despressurizando o sistema, esvaziar a célula e fazer vácuo na mesma.

CO₂ – Cilindro de CO₂ de alta pureza → o CO₂ é um dos componentes das misturas em estudo sendo também utilizado como fluido pressurizador.

COMP/OSCIL – Computador e Osciloscópio → microcomputador dedicado ao experimento é utilizado para a geração e recebimento dos sinais elétricos e para a aquisição, armazenamento e tratamento dos dados obtidos nos diversos experimentos. Neste computador estão instaladas as placas: SR9000 MATEC que exige placa mãe com *slot ISA* e NI PCI 5114. A **Placa Geradora de Sinais (MATEC Pulsar/Receiver card SR9000)** é programada em *Matlab* sendo responsável por gerar o sinal elétrico enviado ao transdutor de TD_US_E e receber o sinal elétrico enviado pelo TD_US_R. A **Placa para Aquisição de Sinais NI PCI-5114** programada em *LabView*, funciona como um osciloscópio de dois canais o que permite avaliar em tempo real as ondas enviadas ao fluido e recebidas após propagarem pelo mesmo, além de permitir o armazenamento, tratamento e análise dos dados gerados. **Osciloscópio Digital** - osciloscópio digital com dois canais é utilizado para monitorar as ondas acústicas transmitidas e recebidas nos dois canais separadamente e simultaneamente. O atraso de tempo entre o início da transmissão do pulso e o início do recebimento do sinal no transdutor receptor é utilizado para calcular a velocidade do som no fluido nas condições de temperatura e pressão estabelecidas. O *trigger* externo do osciloscópio está conectado a placa geradora de sinais de forma a garantir o sincronismo das ações.

Procedimento Experimental – Descrição

Uma mistura de composição conhecida é colocada no interior da célula de equilíbrio. A mesma é aquecida até a temperatura desejada e mantida nesta condição para a realização do estudo isotérmico. A pressão é lentamente aumentada através do movimento do pistão. Simultaneamente e periodicamente em intervalo de tempo muito pequeno a placa geradora e receptora de sinais de ultrassom instalada no microcomputador excita o TD_US_E e a onda de US é emitida e propaga pelo fluido sendo recebida pelo TD_US_R que envia este sinal à mesma placa para amplificação do mesmo. O sinal digitalizado é transmitido à placa de aquisição de dados também instalada no mesmo computador, para posterior armazenamento e processamento dos dados. A amplitude do sinal da onda de US, máxima indica que a fase líquida é predominante. Como o sistema também é dotado de visor de safira a confirmação visual pode ser realizada. O sistema é então mantido por pelo menos 30 minutos nestas condições e sob agitação para garantir o equilíbrio. A pressão é então reduzida gradualmente através da manipulação da válvula micrométrica que faz com que o pistão se movimente no sentido de despressurizar o sistema. Simultaneamente a este procedimento, a geração, propagação e

recepção da onda de US através do sistema em estudo é mantida em intervalos de tempo muito pequenos. A queda da amplitude do sinal de eco indica o aparecimento de bolha de vapor. Como cada instante de tempo está relacionado a uma determinada pressão, o instante em que se observa o decaimento da amplitude do sinal de US corresponde à pressão de bolha no caso de transição líquido → vapor. Este procedimento deve ser repetido para cada mistura em cada isoterma. Deste modo, podem ser construídos os envelopes de fases de quaisquer sistemas a alta pressão de forma precisa e segura.

Conclusão

A unidade experimental projetada, em escala de bancada, será uma ferramenta útil e importante para o estudo do comportamento de fases de quaisquer sistemas formados por misturas compostas, escuras ou transparentes, com índice de refração diferentes ou semelhantes através de detecção visual e do método acústico. Cabe ressaltar que a unidade é capaz de operar em condições severas de temperatura e pressão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP através do PRH-13 (EQ-UFRJ), FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro recebido.

Referências Bibliográficas

AGUIAR-RICARDO A.; CASIMIRO T.; COSTA T.; LEANDRO J.; RIBEIRO N.; Visual and acoustic investigation of the critical behavior of mixtures of CO₂ with perfluorinated polyether; *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006) 26-29.

KORDIKOWSKI A.; POLIAKOFF M.; Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids; *Fluid Phase Equilibria* 150-151 (1998) 493-499.

RIBEIRO N.; AGUIAR-RICARDO A.; A simple acoustic probe for fluid phase equilibria: application to the CO₂ e N(C₂H₅)₃ system; *Fluid Phase Equilibria* 185 (2001) 295-303.

DARIDON J. L.; LAGRABETTE A. ; LAGOURETTE B., Speed of sound, density and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure; *J. Chemical Thermodynamics*, 1998a, 30, 607-623.

DARIDON J. L.; ; LAGOURETTE B.; XANS P.; MONTEL F.; Petroleum characterization from ultrasonic measurement; *Journal of Petroleum Science & Engineering* 19 (1998b) 281-293.